N° D'ORDRE :
75

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Mention : CHIMIE

PAR

PIERRE RAYNAL

Ingénieur chimiste I. C. T.
Licencié ès-Sciences

1re THÈSE. — Contribution à l'étude de l'oxydation de la houille.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le devant la Commission d'examen

MM. MIGNONAC, *Président.*
BEDOS, TRICHÉ } *Examinateurs.*

ALBI
IMPRIMERIE COOPÉRATIVE DU SUD-OUEST
58, rue Séré-de-Rivières, 58

1946

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

Administration

MM. DUPOUY ..... Doyen.
MIGNONAC .... Assesseur.

Honorariat

DELTHEIL..... Recteur honoraire, Doyen honoraire.
DOP ..... Doyen honoraire, Professeur honoraire.
JACOB ..... Professeur honoraire.
BERTRAND ..... Professeur honoraire.
DRACH..... Professeur honoraire.
BOUASSE..... Professeur honoraire.
SOURISSEAU..... Professevr honoraire.
CLARENS..... Professeur honoraire.
CAMICHEL..... Professenr honoraire Membre de l'Institut.
MENGAUD..... Professeur honoraire.
BUHL..... Professeur honoraire.
DUFFOUR ..... Professeur honoraire.

Professeurs

ROY..... Mécanique rat. et appl. Corresp. de l'Institut.
DELTHEIL..... Calcul diff. et intégral.
VANDEL..... Zoologie.
CATHALA ..... Chimie, physique et électroctrine.
MIGNONAC .... Chimie générale.
DESPAX..... Zoologie appl. et Hydrobiol.
ESCANDE..... Mécanique des fluides.
JACQUES..... Mathématiques générales.
DUPOUY ..... Physique
PICHOT ..... Physique.
GAUSSEN ..... Botanique.
CASTERAS..... Géologie.
BÉDOS..... Chimie.
CHALAUD ..... Botanique agricole.
CAPDECOME..... Minéralogie.

Professeurs sans chaire

NOUVEL..... Zoologie.
DUPIN ..... Electrotechnique.
TEISSIÉ-SOLIER .... Electrotechnique.

Maitres de conférences

GALLAIS ..... Chimie.
MORQUER..... Botanique appliquée.
RIVALS ..... Agriculture.

Chargé de cours

PALOQUE ..... Astronomie.

Chargé de conférences

DURAND ..... Astronomie.

Secrétariat

DUCROS..... Secrétaire.

N° D'ORDRE :
75

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Mention : CHIMIE

PAR

PIERRE RAYNAL

Ingénieur chimiste I. C. T.
Licencié ès-Sciences

1re THÈSE. — Contribution à l'étude de l'oxydation de la houille.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le devant la Commission d'examen

MM. MIGNONAC, *Président.*
BEDOS, TRICHÉ } *Examinateurs.*

ALBI
IMPRIMERIE COOPÉRATIVE DU SUD-OUEST
58, rue Séré-de-Rivières, 58

1946

A MA FEMME

A MES PARENTS

A mon Maître

M. GEORGES MIGNONAC,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES,

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE DE TOULOUSE

A MONSIEUR LOUIS BÉNÉZECH,

DIRECTEUR DE LA COMPAGNIE GÉNÉRALE INDUSTRIELLE

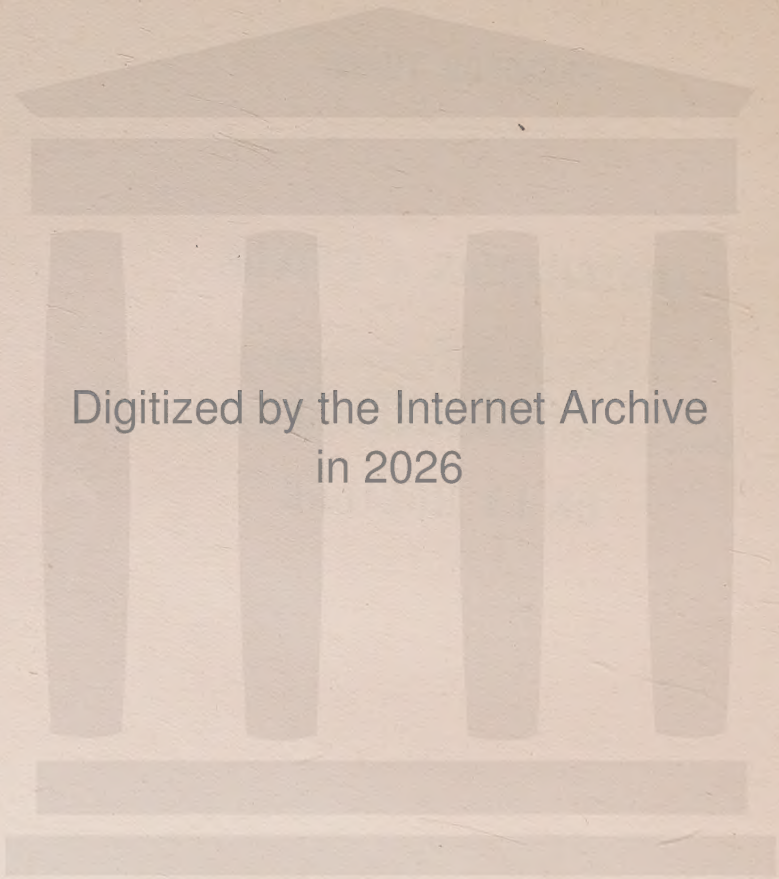
PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

de

L'OXYDATION

DE LA HOUILLE


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548916_0025

INTRODUCTION

La carbonisation à basse température de la houille produit un combustible « sans fumée » dit « anthracite artificiel ». L'obtention de ce semi-coke à partir des charbons de moindre valeur, notamment à partir des « fines » est étroitement lié au phénomène du gonflement des houilles sous l'influence de la température.

Le gonflement résulte de la coexistence de deux phénomènes : d'une part, la fusion visqueuse dûe aux constituants γ (hydrocarbures et résines), d'autre part, une décomposition chimique donnant naissance à un dégagement gazeux.

La semi carbonisation de certaines houilles et notamment des « houilles grasses » provoque un gonflement tel qu'il en résulte un semi-coke de peu de valeur.

Plusieurs procédés sont utilisés afin de permettre le dégagement des produits de la distillation sans provoquer le gonflement. Certains procédés sont basés sur la création de vides intergranulaires par addition de matières inertes telles que des charbons maigres, des poussiers de coke ou de semi-coke, d'autres sont basés sur la modification même de la houille par le préchauffage et l'oxydation.

Ces derniers procédés, d'une application industrielle plus aisée, ont pour effet d'altérer les éléments fusibles de la houille.

Ce présent travail a pour but d'étudier, d'une part, le mécanisme de l'oxydation des houilles naturelles et d'établir, d'autre part, celui des matières humiques isolées par extraction des composés γ, auxquels est dûe la fusion pâteuse.

L'étude de la constitution de la houille et de ses propriétés semble avoir été moins fructueuse par oxydation au moyen de réactifs que par action directe de l'oxygène.

Tandis que l'oxydation par réactifs conduit en général à une

substance gélatineuse difficile à traiter (les acides humiques et leur produit de substitution), ou finalement à des acides gras, généralement de l'acide oxalique, l'action directe de l'oxygène permet d'obtenir des changements progressifs et de suivre l'évolution du complexe houille-oxygène.

Wheeler et ses collaborateurs (1) (2) ont étudié en 1920 et 1925 le comportement à des températures atteignant 200° ; du complexe obtenu par action directe de l'oxygène sur les constituants macroscopiques de la houille : vitrain, durain, clarain et fusain.

Par distillation sous vide à 350°, d'une houille de Bruay, préalablement oxydée à 250°, Lefebvre et Faivre ont déterminé, en 1936, les proportions de composés oxygénés CO, CO^2 et H^2O libérés (13).

D'autre part, l'oxydabilité relative des constituants de la houille, isolés par dissolution fractionnée, a été déterminée par Wheeler et Francis (3) en 1932, par action de l'eau oxygénée.

Dans notre travail, nous étudierons en premier lieu le comportement des houilles de Carmaux et d'Albi soumises à l'action directe de l'oxygène aux températures de 200, 250 et 300°, et, en second lieu, l'oxydation des matières humiques isolées de ces charbons par extraction au moyen de solvants organiques.

La première partie sera consacrée à un historique des différents travaux relatifs à l'oxydation de la houille. Nous y envisagerons successivement l'oxytdation au moyen de réactifs et l'oxydation directe par l'oxygène.

Dans la deuxième partie nous décrirons l'appareil et la méthode qui nous ont permis de faire cette étude.

Nous y examinerons l'oxydation de la houille aux températures de 200, 250 et 300°. Ces résultats nous permettront d'envisager le mécanisme de l'oxydation.

Nous réserverons ensuite une troisième partie à l'étude de la constitution de la houille et aux divers modes d'extractions au moyen de solvants organiques.

L'oxydation des matières humiques et la comparaison de leur oxydabilité à celle des houilles naturelles feront l'objet de la quatrième partie.

Ce travail a été exécuté au cours des années 1943 à 1946, au laboratoire de M. Mignonac, à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Toulouse.

Je me permets d'exprimer à mon Maître, M. Georges Mignonac, professeur à la Faculté des Sciences, directeur de l'Institut de Chimie de Toulouse, ma respectueuse reconnaissance pour les soins constants

et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches en vue de développer mon initiative.

Mes remerciements s'adressent aussi à M. le Professeur Bedos et à M. Triché, Chargé du cours de spectrochimie, qui ont bien voulu s'intéresser à la soutenance de cette thèse.

Je tiens à remercier également la Direction Générale de la Compagnie Générale Industrielle pour le bienveillant intérêt qu'elle n'a cessé de me témoigner et les nombreuses facilités qu'elle m'a accordées pendant les années qui viennent de s'écouler.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

L'oxydation au moyen de réactifs a eu pour but, soit d'étudier la houille dans sa constitution et dans ses propriétés, soit de servir de moyen d'analyse par détermination des produits solubles dans les alcalis.

Boudouard (5) par oxydation par NO^3H parvenait en 1909 à caractériser l'acide oxalique et signalait que l'oxydation par SO^4H^2 et NO^3H fait perdre aux houilles leur pouvoir cokéfiant.

En 1931, Fuchs (6) par oxydation ménagée par NO^3H a montré que les houilles présentent le caractère d'acide humique avant même l'apparition de la solubilité dans les bases.

L'action de NO^3H a été reprise par Juettner, Smith et Howart en 1935 (7). Ces auteurs signalent la transformation presque intégrale des charbons par oxydation par NO^3H avec distillation à reflux. en produits solubles dans les alcalis et dans les acides. La quantité de produits solubles dans les acides augmente de façon continue avec la durée de l'oxydation. Par contre, la teneur en produits solubles dans les alcalis, désignés sous le nom d'acides humiques régénérés, atteint un maximum puis diminue par le fait que la transformation de ces composés en produits solubles dans les acides est plus rapide que leur formation à partir du charbon.

Wheeler et ses collaborateurs (4) ont étudié l'oxydabilité des constituants des charbons au moyen de H^2O^2 et de NO^3H, tandis qu'ils isolaient les résidus des plantes par une solution oxydante de NO^3H et ClO^3K (8).

En 1935, Bladen et Riley (9) ont établi une mesure de l'oxydabilité des charbons par oxydation par un mélange d'acides chromique et phosphorique.

De l'oxydation des charbons au moyen de réactifs, l'attaque par le MnO^4K a été de toutes la plus importante (10).

En 1921, Godchot et Charpy ont indiqué la détermination d'un

indice représentant la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique soluble dans la soude (11).

Des études très nombreuses ont été faites sur le rôle de cette oxydation et elle a aujourd'hui une application courante dans la mesure de la « réactivité » des diverses sortes de houilles, à l'égard de l'oxydation. L'oxygène et la potasse sont fournis par la réaction :

$$MnO^4K + 1{,}5\ H^2O = KOH + MnO\ (OH)2 + 1{,}5\ O.$$

L'oxygène oxyde les constituants de la houille qui tendent ainsi à former des acides humiques immédiatement mis en solution par la potasse.

L'oxydation directe de la houille au moyen de l'air ou de l'oxygène a fait l'objet de nombreux travaux. La plupart de ceux-ci sont en rapport avec la combustion spontanée des charbons. Cependant de nombreux auteurs ont étudié l'oxydation lente dans le but de déterminer soit l'absorption de l'oxygène, soit la formation de composés oxygénés.

Dennstedt et Bunz (12) ont montré en 1908 la formation de 30 à 36 % de composés humiques solubles dans les alcalis par chauffage de plusieurs charbons dans des récipients ouverts, aux températures de 130-150°, pendant plusieurs jours.

En 1913, Malher (13) identifiait des traces d'acides formique et acétique, d'alcool méthylique et d'acétone en oxydant par l'air, durant de longues périodes, un charbon chauffé à basses températures.

Godchot et Charpy (11) ont étudié en 1921 la variation de la teneur en matières volatiles et indiqué l'influence de la température sur la fixation d'oxygène et la formation des composés oxygénés CO, CO^2 et H^2O. Cette étude était faite à des températures atteignant 150°.

Bunte et Bruckner ont repris en 1934 (14) une étude semblable sur des charbons de Silésie et montré la relation existant entre la quantité d'oxygène fixé et le rendement en gaz à la pyrogénation. L'influence de l'humidité, des pyrites, de l'état de pulvérisation, de la teneur et de la nature des cendres a été observée par Frey (15) en 1943.

Karavaieff et Ivanov (16) ont étudié les divers phénomènes dus à l'oxydation : fixation de l'oxygène, formation de CO, CO^2 et H^2O à des températures atteignant 180° par oxydation à l'air de différents charbons sud-moscovites.

Wheeler et ses collaborateurs ont établi en 1920 (17) la vitesse d'absorption de l'oxygène par les constituants macroscopiques : vitrain, clarain, durain et fusain à des températures atteignant 150°. Ces auteurs ont repris en 1925 (18) l'étude de l'oxydation aux températures de 100, 150 et 200° sur les divers constituants macroscopiques. Cette étude avait pour but de déterminer les modifications apportées à la teneur des diverses fractions : α. β et γ dans chacun des constituants, au cours de l'oxydation.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I

Partie expérimentale

L'action directe de l'oxygène sur la houille se manifeste d'une part, par la formation du complexe houille-oxygène et, d'autre part, par la décomposition des produits du charbon ou résultant de son oxydation.

Afin de suivre l'évolution de chacun de ces facteurs, nous avons dû travailler dans les conditions suivantes :

1° Etablir une circulation régulière des gaz dans l'appareil à une pression déterminée ;

2° Maintenir un excès d'oxygène dans les gaz en contact avec le charbon ;

3° Recueillir les produits résultant de l'oxydation de la houille.

Dans ce but, nous avons réalisé un appareil dans lequel les gaz circulent en circuit ouvert. L'eau provenant de l'oxydation est retenue dans un condenseur et par un tube desséchant ; les gaz sont recueillis aux fins d'analyse, dans des récipients mesureurs.

Description de l'appareil

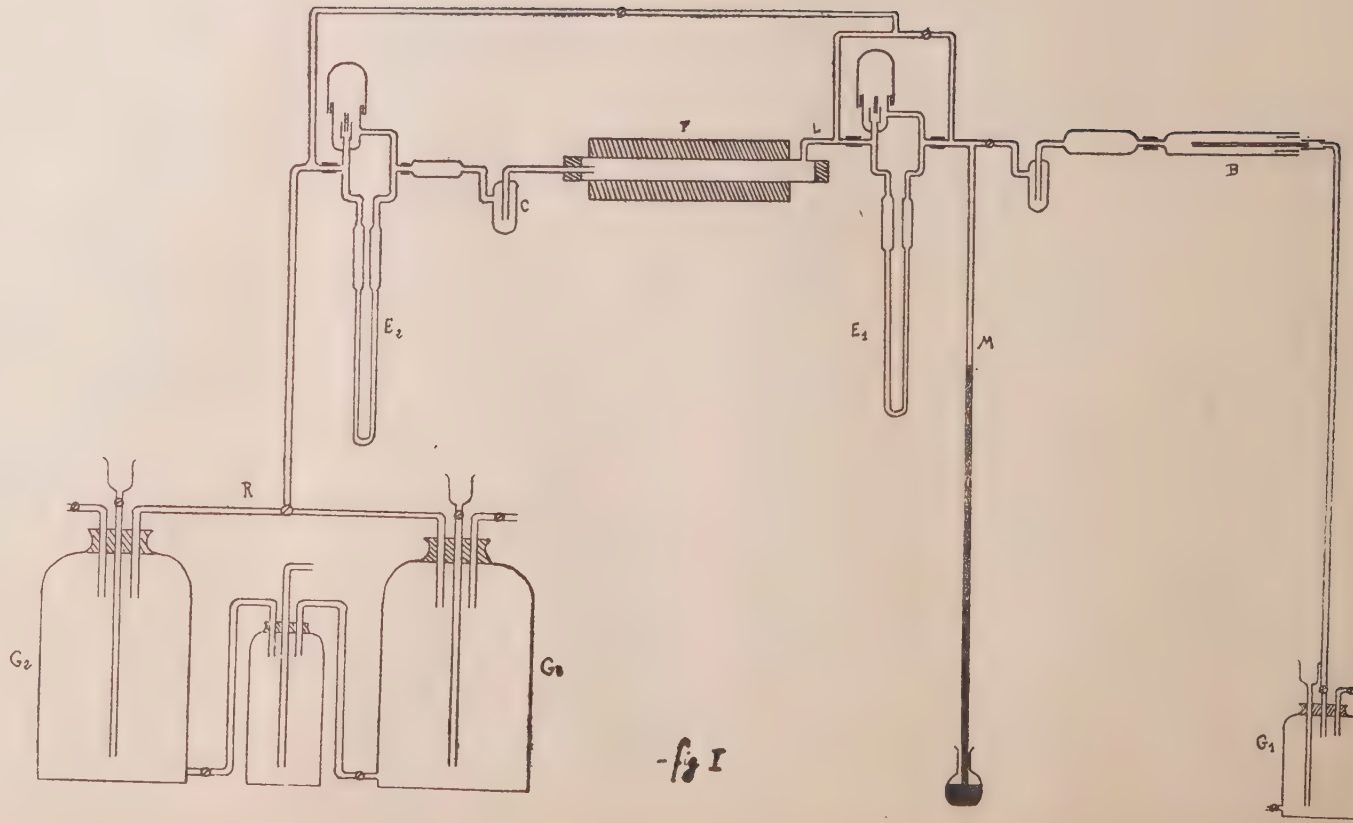
Afin de permettre la reproductivité de nos expériences, nous allons décrire l'appareil que nous avons utilisé. Celui-ci comprend :

1° Un dispositif permettant de régler le débit et de sécher les gaz ;

2° Un four maintenu à température fixe ;

3° Un dispositif pour recueillir les produits résultant de l'oxydation ;

L'oxygène employé provient d'une bouteille. L'analyse a donné les résultats suivants : O^2 ——— 97,2 % N^2 ——— 2,8 %.



- fig I

I. — Réglage du débit gazeux

L'oxygène est contenu dans un gazomètre G^1 et le passage des gaz à travers un capillaire B permet d'obtenir un débit horaire régulier de 70 cc3 correspondant à une pression de 150 mm. dans l'appareil. La quantité de gaz ainsi engagée dans le circuit, mesurée par un premier débitmètre E^1 a été suffisante pour maintenir l'excès d'oxygène dans les gaz en contact avec le charbon. L'oxygène est desséché sur une colonne de Cl^2Ca et leur barbottage dans un compte-bulle rempli de SO^4H^2 permet de contrôler le débit. Un manomètre à mercure M, soudé au tube d'arrivée des gaz, indique leur pression dans l'appareil

II. — Four d'oxydation

Un bloc de fonte, chauffé au gaz et maintenu à la température convenable au moyen d'un régulateur, enveloppe un four F constitué par un tube horizontal en Pyrex de diam. = 22 mm., l = 45 cm. L'oxygène pénètre dans le four par une tubulure latérale L, passe sur le charbon réparti dans le tube et entraîne l'eau et les gaz formés au cours de l'oxydation.

III. — Condensation d'eau et Récupération des gaz résiduels

L'eau formée au cours de l'oxydation est recueillie dans un tube condenseur C placé à la sortie du four et les gaz sont desséchés sur une colonne de Cl^2Ca. Un second débitmètre E^2 indique la quantité de gaz provenant de l'oxydation. Ceux-ci sont recueillis dans un des deux gazomètres gradués G^2 et G^3 contenant de l'eau bouillie, acidifiée par HCl afin de réduire la dissolution de CO^2. L'eau des gazomètres est aspirée par une trompe. Un robinet R permet d'isoler chacun d'eux du reste de l'appareil.

Ce dispositif permet d'établir la pression de 150 m/m en recueillant dans un gazomètre les gaz contenus dans l'appareil, pendant la mise en marche. Les gaz résultant de l'oxydation sont ensuite recueillis dans l'autre gazomètre aux fins d'analyse.

Analyse des gaz

Les gaz sont ramenés à la pression atmosphérique et analysés. CO^2 est absorbé par une lessive de potasse à 50 %.

O^2 est dosé par absorption sur une solution alcaline d'hydrosulfite de solium à 40 %.

CO est absorbé par une solution de chlorure cuivreux ammoniacal.

Marche d'une expérience

Obtention du charbon. — Les charbons oxydés proviennent d'échantillons moyens de fines de Carmaux et d'Albi. Le charbon est tamisé ; la fraction utilisée passe au tamis N° 30 (121 mailles au cm^2) et est retenu au tamis N° 50 (324 mailles au cm^2). Le charbon est ensuite lavé à l'eau et séché à l'étuve à air à 100-105° jusqu'au poids constant.

L'oxydation des échantillons de houille est réalisée par période de 10 heures. Au début de chaque essai, une circulation d'oxygène permet de purger d'air l'ensemble de l'appareil, tandis que le four est porté à la température convenable. Cette opération dure environ vingt minutes. Lorsque les conditions de pression, de température sont établies, les gaz sont recueillis dans le même gazomètre. Après chaque période d'oxydation, on détermine les quantités de produits formés et la quantité d'oxygène fixé par la houille.

La quantité d'eau formée est déterminée par l'augmentation de poids du tube condenseur et du tube de Cl^2Ca, et par la différence de poids du charbon oxydé avant et après séchage à l'étuve.

La variation de poids du charbon au cours de l'oxydation représente la différence entre l'augmentation de poids due aux réactions de combinaison et la perte de poids résultant de la décomposition du charbon sous forme de CO, CO^2 et H^2O. Cette décomposition pouvant être produite d'une part, par l'oxydation de la houille, d'autre part, par la décomposition de la houille elle-même sous l'influence de la température.

La quantité d'oxygène fixé est établie en ajoutant le poids de carbone et d'hydrogène dégagés sous forme de composés oxygénés, à la variation de poids de l'échantillon avant et après oxydation.

Voici, à titre d'exemple, un tableau donnant les résultats d'une période d'oxydation de 10 heures :

O^2 employé . . . . . 700 cc.

Gaz récupérés : 182,6 cc

O^2 récupéré . . . . . 28,8 cc

Poids de C=76 : CO^2 . . . 83,7 correspondant à 83,7 cc d'O^2

CO . . . 58,1 . . . . . 29 cc d'O^2

Poids d'H=62 : H^2O . . . 558 mmgrs . . . . . 347,2 cc d'O^2

C+H = 138 mmgrs.

Variation de poids de l'échantillon : 151 mmgrs.

Oxygène absorbé : 138 + 151 = 289 mmgrs . . . 202,3 cc

O^2 récupéré total . . . . . 691,- cc

CHAPITRE II

Oxydation de la houille à 200, 250, 300°,

Dans cette étude, nous nous sommes proposés d'établir le comportement de la houille soumise à l'oxydation à différentes températures : 200, 250, 300°, dans des conditions identiques de pression et de vitesse de gaz.

Pour cela, nous examinerons successivement, en fonction de chaque température, les résultats expérimentaux suivants :

— Variation du poids de l'échantillon de houille ;

— Etude de la quantité de gaz résiduels et de leur composition ;

— Formation d'eau ;

— Fixation d'oxygène par le charbon.

Cette étude expérimentale a été faite sur un échantillon de houille de 25 grammes, préalablement tamisé, lavé et séché à l'étuve à air à 100-105° jusqu'à poids constant. Chaque oxydation a été poursuivie pendant 180 heures.

A. — Variation de poids de l'échantillon de houille

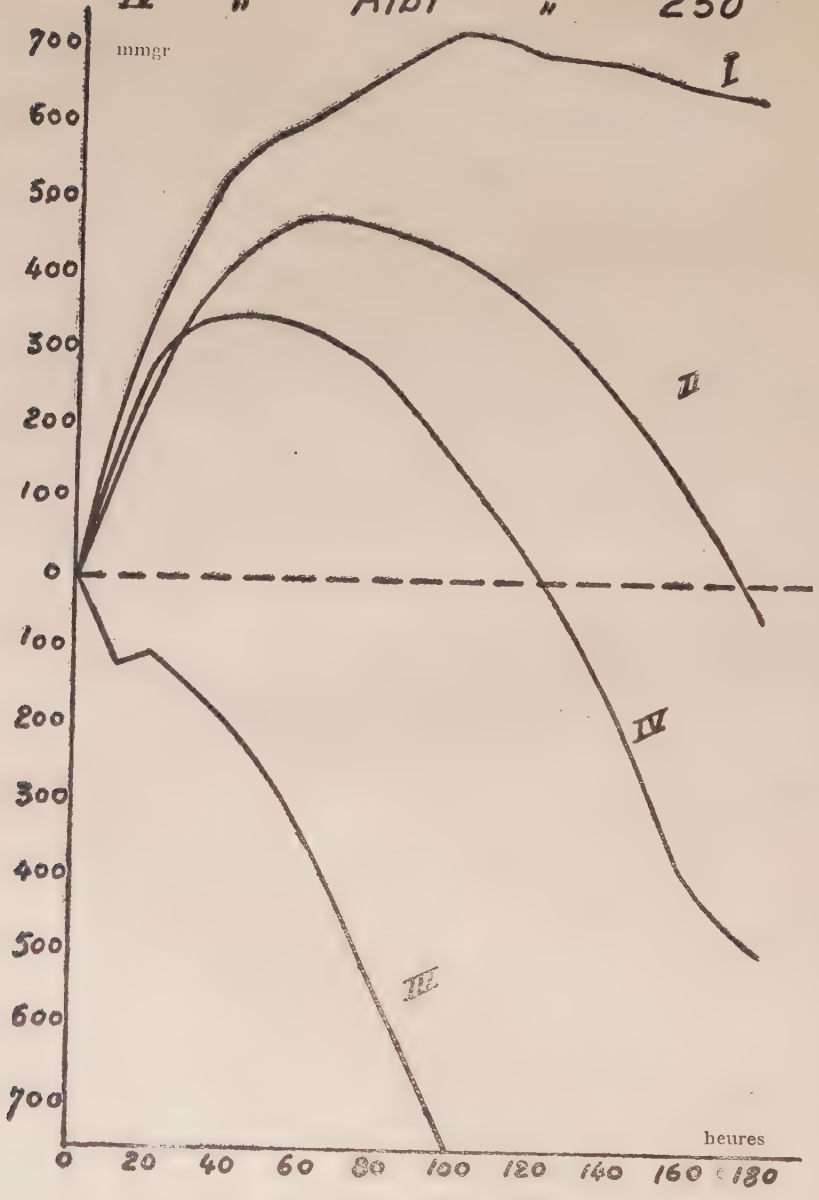
Résulte de la différence entre l'augmentation de poids causée par les réactions de combinaison et la perte de poids résultant de la décomposition du charbon. Elle varie en fonction de ces deux valeurs au cours de chaque oxydation.

Oxydation à 200° : l'échantillon de houille accuse une augmentation de poids assez rapide pendant les 50 premières heures d'oxydation (2,4 %). Vers la 120e heure, on observe un maximum de 3,32 %. Le poids de l'échantillon diminue ensuite progressivement ; nous avons pu observer qu'après 240 heures d'oxydation, le poids de la houille

Graphique

Variation de poids

I Houille Carmaux oxydée à 200°
II " " " 250°
III " " " 300°
IV " Albi " 250°



oxydée accusait encore une augmentation de 2,2 % par rapport au poids initial de l'échantillon.

A 250°, l'augmentation de poids est moins importante qu'à 200°. Après avoir atteint un maximum de 1,95 % après 70 heures d'oxydation, l'échantillon de houille oxydée accuse une diminution progressive et atteint le poids de 25 grammes après 180 heures.

A 300°, la perte de poids résultant de la décomposition du charbon l'emporte sur la variation de poids causée par les réactions de combinaison. Cependant l'échantillon de houille accuse une augmentation de poids de 16 mmgrs. entre les 10e et 20e heures d'oxydation. La diminution constatée pendant les 10 premières heures semble due au départ d'une certaine quantité d'eau qui n'a pu être enlevée par simple séchage. Elle peut être considérée comme étant de l'eau de constitution contenue dans la houille.

En rapport avec ce phénomène, nous pourrons constater par la suite que des traces d'eau apparaissent lors de l'extraction du charbon par le benzène sous pression, ce qui semble confirmer cette hypothèse.

Après 180 heures d'oxydation, la diminution de poids de l'échantillon de houille est de 7,50 %.

Un échantillon de houille d'Albi, oxydé à 250°, dans les mêmes conditions, accuse une augmentation de poids plus rapide que celle du charbon de Carmaux. Le maximum est atteint après 50 heures d'oxydation (1,4 %). La diminution progressive du poids de la houille indique une perte de 2,16 % après 180 heures (fig. I).

B. — Etude de la quantité de gaz résiduels et de leur composition

Le volume des gaz résiduels croît avec une plus ou moins grande rapidité au fur et à mesure de l'oxydation, puis il atteint un volume constant. Ces gaz renferment d'une part l'oxygène en excès, d'autre part, les gaz résultant de l'oxydation de la houille (oxyde de carbone et gaz carbonique). La présence d'hydrogène et d'hydrocarbures n'a pas été décelée même au cours de l'oxydation à 300°.

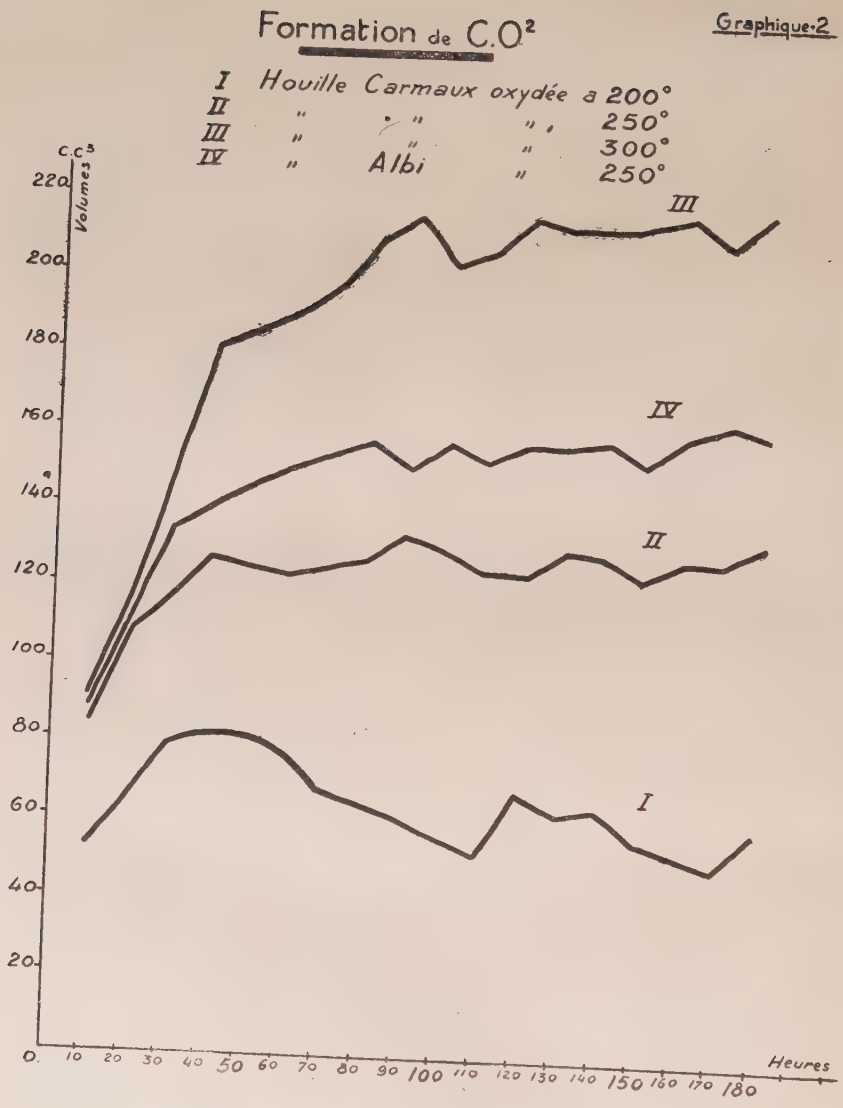
La quantité d'anhydride carbonique varie en fonction de la température et suivant la nature de la houille (graph. II).

Par oxydation à 200° de la houille de Carmaux on obtient un volume de CO^2 croissant pendant les 40 premières heures. Celui-ci est ensuite régulier avec une tendance à la diminution.

A 300°, la formation de CO^2 croît rapidement pendant les 100 premières heures ; l'augmentation est ensuite beaucoup plus lente.

A 250°, la quantité de CO^2 dégagé est à peu près régulière après

Graphique·2


Formation de C.O²
I Houille Carmaux oxydée à 200°
II " " " " 250°
III " " " 300°
IV " Albi " 250°
C.C³
Volumes
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180
Heures
III
IV
II
I

avoir atteint un maximum après 90 heures d'oxydation. Pour la houille de Carmaux, ce maximum est aux environs de 125 cc. par périodes de 10 heures tandis qu'il est de 155 cc. pour la houille d'Albi.

Parmi des différentes méthodes de détermination de l'oxydabilité de la houille, il en existe une basée sur la mesure de la vitesse du dégagement de CO^2 au cours d'une oxydation chimique.

Bladen et Riley (9) oxydant du charbon à 100°, par un mélange d'acide chromique et d'acide phosphorique, ont constaté qu'après une première période de 1/2 heure, la vitesse de la réaction est devenue sensiblement constante. Ces auteurs ont adopté comme mesure de l'oxydabilité, le poids de CO^2 dégagé en 2 h. 30 à partir de la première période. Il nous semble possible de rapprocher des résultats indiqués par Bladen et Rilēy, les variations de la quantité de CO^2 que nous avons remarquées dans l'oxydation de différentes houilles à diverses températures. L'accroissement constaté au cours des premières heures correspondrait à la première période indiquée par Bladen et Riley. La formation régulière de CO^2 que nous avons constaté après avoir atteint un maximum serait comparable à la période pour laquelle le dégagement de CO^2 est devenu sensiblement constant lors de l'oxydation de la houille au moyen des acides chromique et phosphorique.

La formation de l'oxyde de carbone, est comme celle de CO^2, fonction de la température et de la nature de la houille.

L'accroissement constaté au début de l'oxydation est moins important pour l'oxyde de carbone que pour le gaz carbonique et le maximum est atteint après un temps plus court.

La variation de la quantité de CO et de CO^2 dégagés fera l'objet d'une étude particulière lors d'un prochain chapitre. Des indications que nous venons de donner, nous pouvons déjà conclure que la perte en carbone de chaque houille est fonction de la température d'oxydation et croît avec sa durée.

C. — Formation d'Eau

L'oxydation des différentes houilles dans les conditions que nous avons adoptées se manifeste également par la formation d'eau. Celle-ci provenant de l'oxydation de composés hydrogénés est fonction de la température. Contrairement au dégagement de CO et de CO^2 qui croît avec le temps, l'eau formée diminue au fur et à mesure de l'oxydation.

A 300°, la quantité d'eau trouvée diminue assez rapidement au cours des premières heures. Nous avons montré dans l'étude de la variation de poids que cette eau pourrait être considérée comme eau de constitution du charbon.

A 200° et à 250°, la production d'eau diminue progressivement.

La variation observée dans la quantité d'eau formée, montre que la quantité d'hydrogène libéré par oxydation de la houille diminue pour une même température, avec la durée de l'oxydation, ce phénomène étant l'inverse de celui constaté pour la perte de carbone dans les mêmes conditions.

Tandis que nous avons pu observer une différence entre le CO^2 dégagé par les houilles de Carmaux et d'Albi, oxydées à 250°, la quantité d'eau formée est à peu près constante pour ces deux charbons.

D. — Fixation d'Oxygène

La quantité d'oxygène fixé par la houille diminue au cours de l'oxydation et, en fin d'expérience, l'absorption n'est pas encore terminée.

Pour la houille de Carmaux, nous avons constaté une absorption maximum pour la température de 250°. L'absorption est, à 300°, encore plus faible qu'à 200°.

Si nous comparons l'oxydation des houilles de Carmaux et d'Albi à la température de 250°, nous pouvons constater que l'absorption d'oxygène est plus importante au cours des premières heures d'oxydation pour la houille d'Albi que pour celle de Carmaux. Par contre, en fin d'expérience, elle est nettement plus faible.

Les résultats expérimentaux obtenus sont consignés dans les tableaux suivants :

Oxydation houille de Carmaux à 200°

DURÉE de L'OXYDATION	O2 Fixé	CO2	CO	H2O	C	H
	cc3	cc3		mmgr.		
10 heures	197,4	55,1	36,8	360	49	40
20 »	174,3	68,9	49,6	337	63	37
30 »	141.4	79,2	43,8	330	65	36
40 »	130,9	81,6	44,2	250	66	27
50 »	105,7	81	45,9	275	67	30
60 »	79,9	76,8	55,4	270	65	30
70 »	84,7	66,4	38	251	55	28
80 »	93,1	64,1	36	224	54	25
90 »	53,2	60,2	39,3	213	54	23
100 »	89.6	56,4	44,7	196	54	21
110 »	46,2	53	34,5	200	46	22
120 »	37,8	68,5	30,6	182	54	20
130 »	69,3	62,4	39,3	210	54	22
140 »	27,3	63,6	35	196	52	21
150 »	54,6	56,5	35,6	188	49	21
160 »	16,1	53,7	28,4	172	44	19
170 »	39,2	51	26,2	161	41	18
180 »	53,0	60,5	29,6	149	48	16

Oxydation houille de Carmaux à 250°

DURÉE de L'OXYDATION	O2 Fixé cc3	CO2 cc3	CO	H2O mmgr.	C	H
10 heures	202,3	83,7	58,1	558	76	62
20 »	180,6	107,6	73	548	96	61
30 »	163,1	116,5	67,3	486	98	54
40 »	161,7	127,3	82,3	420	112	46
50 »	139,3	124	80	406	109	45
60 »	126,7	122,3	81,5	383	109	42
70 »	98	125	77,8	406	108	45
80 »	105	126,6	75	383	108	42
90 »	96,6	133,5	80,2	381	114	42
100 »	97,3	130,2	81	370	113	41
110 »	88,9	124,2	81	353	109	39
120 »	58.8	122,8	78,2	321	107	35
130 »	75,6	129,6	88,3	333	116	37
140 »	74,2	129	89,2	308	116	34
150 »	55,3	123,4	80,9	286	109	31
160 »	52,5	127,6	92,9	288	109	32
170 »	37,8	128,1	86	283	114	31
180 »	44,1	133.5	88	259	118	28

Oxydation houille de Carmaux à 300°

DURÉE de L'OXYDATION	O2 Fixé cc3	CO2 cc3	CO	H2O mmgr.	C	H
10 heures	128,7	92	75,1	603	89	67
20 »	124,6	116,6	87,8	474	110	52
30 »	100,1	154,8	92,8	429	132	47
40 »	107,1	182,3	110	409	156	45
50 »	97,3	185,8	103,2	398	154	44
60 »	72,1	189,2	91,5	445	150	49
70 »	65,8	196,7	94	444	155	49
80 »	65,8	209	96,5	422	163	47
90 »	72,8	213,3	105,5	410	170	45
100 »	88,2	203,1	107,8	413	166	45
110 »	79,1	205,8	93,6	483	160	53
120 »	61,6	216,6	97,2	420	168	46
130 »	50,4	212,8	95	414	164	46
140 »	39,9	212,8	97,2	405	166	45
150 »	49,7	213.6	96,8	376	166	41
160 »	25,2	216,6	102,6	339	171	37
170 »	42,7	209	87,4	394	158	44
180 »	35,8	218,8	95	352	171	39

Oxydation houille d'Albi à 250°

DURÉE de L'OXYDATION	O2 Fixé	CO2	CO	H2O	C	H
	cc3	cc3		mmgr,		
10 heures	217,7	88,8	69,8	555	85	61
20 »	184,8	115,2	71	522	99	58
30 »	163,1	135,6	92	482	122	53
40 »	131,6	138,7	92	446	123	49
50 »	124,6	145 6	97,5	426	130	47
60 »	112,7	150.9	83,3	446	125	49
70 »	105,7	153,7	80	421	125	46
80 »	98,7	157.8	84,9	412	130	45
90 »	75,6	150,2	92,3	400	130	44
100 »	75,6	158	83,6	393	131	43
110 »	70	152,6	85,3	362	125	40
120 »	74,9	157,4	76,4	360	125	40
130 »	68,5	158.1	81,8	354	128	39
140 »	52,5	158,6	79,6	345	127	38
150 »	34,3	152,1	82	312	125	34
160 »	23,8	160,4	79,9	286	128	32
170 »	21	163,4	83,4	251	132	28
180 0	23,1	160,8	80	283	128	31

CHAPITRE III

Etude comparative de l'oxydation de la houille aux differentes températures

Ayant acquis les résultats expérimentaux précédents, il nous reste à établir, en vue de l'étude du mécanisme de l'oxydation de la houille à différentes températures, les quantités respectives d'oxygène fixé, de CO^2, de CO dégagé et d'eau formée par gramme de charbon. Nous évaluerons, par la suite, les rapports de ces différents produits d'oxydation entre eux.

Nous avons déterminé dans chaque cas les quantités de carbone et d'hydrogène dégagés sous forme de CO^2, CO, H^2O. Les diverses valeurs constatées pour l'oxygène fixé, le CO^2, CO, H^2O dégagés par période d'oxydation de 10 heures, sont reportés, pour chaque stade d'une expérience, au « charbon restant ». Celui-ci est déterminé en défalquant au poids de 25 grammes de l'échantillon initial, le poids de carbone et d'hydrogène dégagés sous forme de composés oxygénés.

Les résultats ainsi acquis sont consignés dans les tableaux suivants :

Oxydation houille Carmaux à 200°

	O2	CO2	CO	H2O
	cc. par gramme de houille			
Après 30 heures d'oxydation	20,8	8,2	5,2	51:7
— 60 — —	33,8	18	11,2	92,2
— 90 — —	43,1	25,8	15,9	127,6
— 120 — —	50,4	33,3	20,5	157,6
— 150 — —	56,7	41	25,1	204,3
— 180 — —	61,4	48	28,6	229,8

Oxydation houille Carmaux à 250°

	O2	CO2	CO	H2O
	cc. par gramme de houille			
Après 30 heures d'oxydation	22,2	12,5	8,1	80,7
— 60 — —	40	28	18,2	163
— 90 — —	52,5	44,3	28	224,6
— 120 — —	63,2	60,6	38,4	280,6
— 150 — —	72,2	77,4	50	331,3
— 180 — —	78,2	94,8	61,7	377,7

Oxydation houille Carmaux à 300°

	O2	CO2	CO	H2O
	cc. par gramme de houille			
Après 30 heures d'oxydation	10,3	14,8	10,4	76,5
— 60 — —	21,9	38,1	23,1	141,6
— 90 — —	30 7	64,7	35,8	209,9
— 120 — —	40,8	92,3	49	282,2
— 150 — —	47,1	122,4	62,3	350
— 180 — —	52	152,5	75,6	407,1

Oxydation houille Albi à 250°

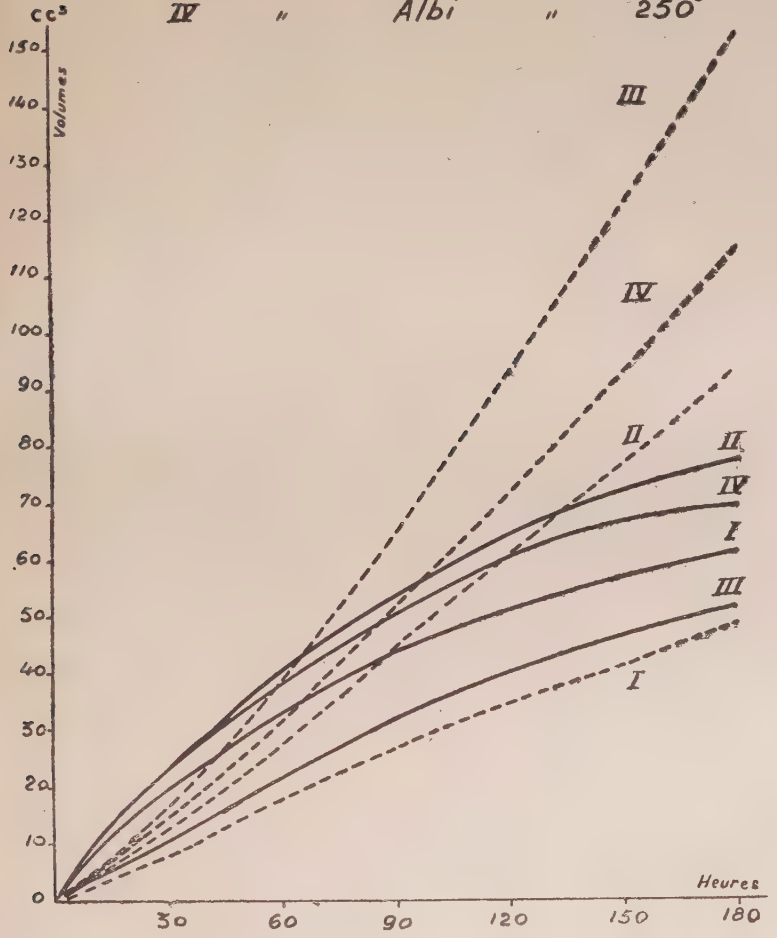
	O2	CO2	CO	H2O
	cc. par gramme de houille			
Après 30 heures d'oxydation	23	13,8	9,5	79,2
— 60 — —	38,4	32	20,8	162,1
— 90 — —	50,3	51,8	31,8	227,5
— 120 — —	59,9	72	42,5	287,9
— 150 — —	65,4	92,8	53,3	343,8
— 180 — —	68,5	114,8	64,3	390,2

Ces résultats nous permettent de conclure que les diverses réactions dues à l'oxydation varient suivant la température et la nature de la houille.

Graphique 3

—— O^2 absorbé par gramme de houille.
----- CO^2 formé " " " " -

I. Houille Carmaux oxydée à 200°
II " " " 250°
III " " " 300°
IV " Albi " 250°



Fixation d'oxygène. — Pour une température déterminée, la quantité d'oxygène absorbé diminue avec le temps. Si l'on fait varier la température, on observe dans le cas de la houille de Carmaux, qu'elle fixe à 250° une plus grande quantité d'oxygène qu'à 200 ou 300°. Cela nous permet de conclure que l'accroissement de la température favorise la formation de composés oxygénés mais que ceux-ci deviennent instables au-delà d'une certaine température (inférieure à 300° pour la houille de Carmaux (graph. 3).

Formation de CO^2. — La quantité de CO^2 dégagé croît avec la température et la durée de l'oxydation. Tandis que pour la température de 200°, la quantité de CO^2 formé est inférieure, par gramme de houille, à la quantité d'oxygène fixé ; à 250°, elle est sensiblement la même pendant les 180 heures d'oxydation (légèrement inférieure pendant 120 heures et supérieure après 120 heures) (fig. 3).

Les rapports O^2/CO^2 varient dans les mêmes proportions et dans le même sens pour les températures de 200° et 250°.

Pour l'oxydation à 300°, nous pouvons remarquer que la formation de CO^2 est beaucoup plus forte que la fixation d'O^2. Cela encore permet d'envisager que les composés oxygénés formés par oxydation sont instables au-delà d'une certaine température.

Formation de CO. — Dans tous les cas, la formation de CO croît avec la température. Cela semble justifier son origine à partir de composés instables formés par la fixation de l'oxygène sur la houille.

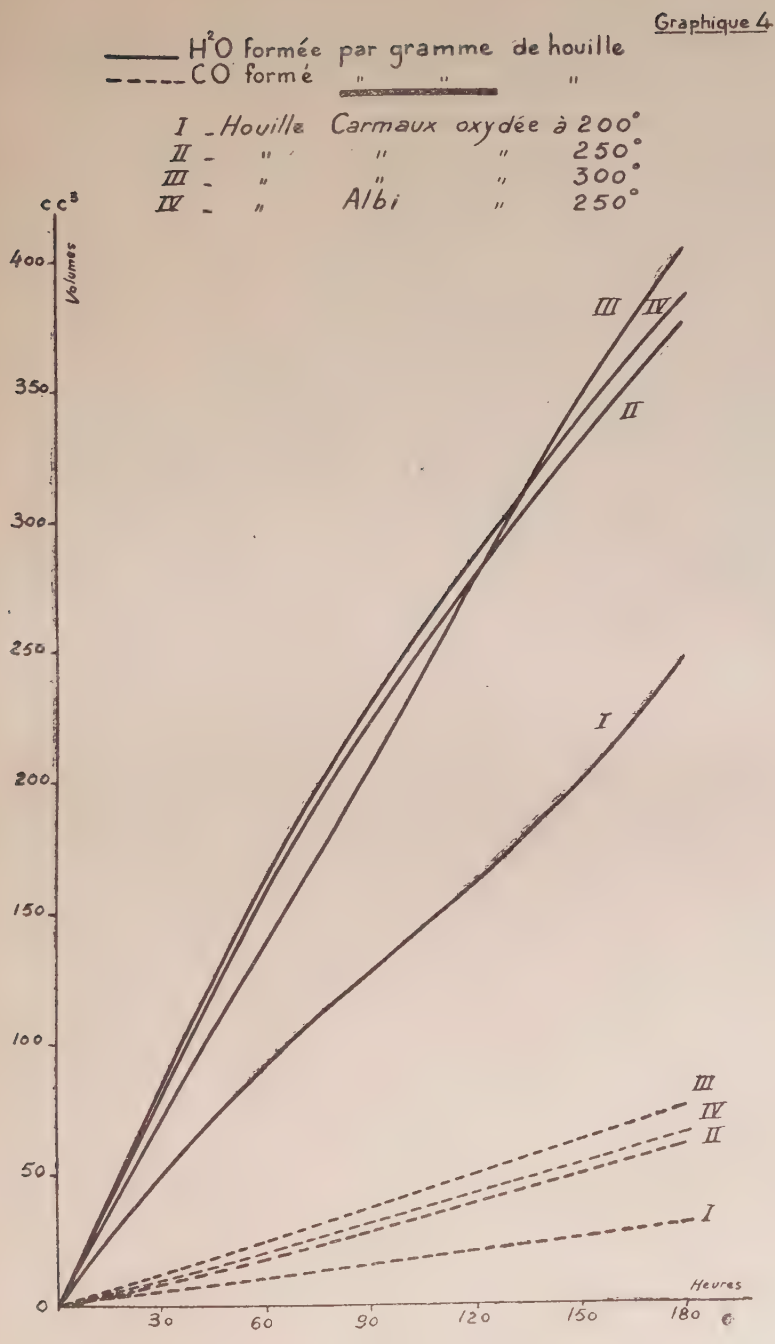
Tandis que pour les températures de 200° et 250°, le rapport CO/CO^2 est à peu près constant, il diminue rapidement à 300°. A cette température, il semblerait qu'il y ait eu une quantité moindre de complexe houille-oxygène formé. En effet, l'accroisement des quantités de CO formé est plus faible entre 250 et 300° qu'entre 200 et 250° (graph. 4).

Formation d'H^2O. — Les résultats obtenus après chaque période d'oxydation de 10 heures ont montré que la quantité d'eau formée diminuait au cours de chaque expérience. Les résultats rapportés par « gramme de charbon restant » indiquent que cette quantité est régulière au cours de l'oxydation.

Pour les températures de 250 et 300°, la quantité d'eau formée est sensiblement la même tandis que pour la température d'oxydation de 200°, cette quantité est notablement inférieure. Nous pouvons conclure que la perte d'hydrogène au cours de l'oxydation est, pour la houille de Carmaux, constante à chaque température d'oxydation. Elle croît avec la température jusqu'à la limite supérieure de 250°, température au-dessus de laquelle elle n'augmente plus.

Oxydation de la houille d'Albi. — Les phénomènes dus à l'oxydation de la houille d'Albi, à une température de 250°, sont différents

Graphique 4


H²O formée par gramme de houille
CO formé " " "
I - Houille Carmaux oxydée à 200°
II - " " " 250°
III - " " " 300°
IV - " Albi " 250°
cc³
Volumes
400
350
300
250
200
150
100
50
0
30
60
90
120
150
180
Heures
III
IV
II
I

de ceux qui ont été observés au cours de l'oxydation de la houille de Carmaux à la même température.

Pour une quantité d'oxygène fixé, inférieure à celle de Carmaux, les quantités de CO^2, CO et H^2O formés sont légèrement supérieures.

L'étude des différentes réactions, pour la houille d'Albi, nous a conduit aux observations suivantes :

a) la quantité d'oxygène fixé est nettement inférieure à la quantité de CO^2 dégagé après 180 heures d'oxydation ;

b) le rapport CO/CO^2 diminue avec la durée de l'oxydation et la courbe représentant le rapport CO/CO^2 tend vers une asymptote ;

c) la variation de poids supérieure pour le charbon d'Albi à celle constatée pour le charbon de Carmaux, pendant les premières heures d'oxydation, accuse un maximum inférieur.

Ces diverses observations nous permettent de supposer que la température de 250° qui semble être une limite supérieure pour la houille de Carmaux (limite supérieure pour la fixation d'oxygène et pour une moindre décomposition du complexe houille-oxygène) est trop élevée pour la houille d'Albi.

En effet, nous avons constaté que pour la température d'oxydation de 250° nous retrouvons pour la houille d'Albi les mêmes réactions que celles que nous avons constatées au cours de l'oxydation de la houille de Carmaux à une température supérieure à 250°.

CHAPITRE IV

Etude du mécanisme de l'oxydation de la houille

L'étude du mécanisme de l'oxydation de la houille, basée sur la formation des composés oxygénés : oxyde de carbone, anhydride carbonique et eau, et les modifications apportées à la nature de la houille au cours de l'oxydation a fait l'objet de nombreux travaux.

Wheeler, Tideswel et Vernon (1) ont montré la formation d'un complexe houille-oxygène augmente rapidement avec la température d'oxydation. Soumis au vide à une température assez élevée sans toutefois entraîner la distillation de la houille, il libère des composés oxygénés.

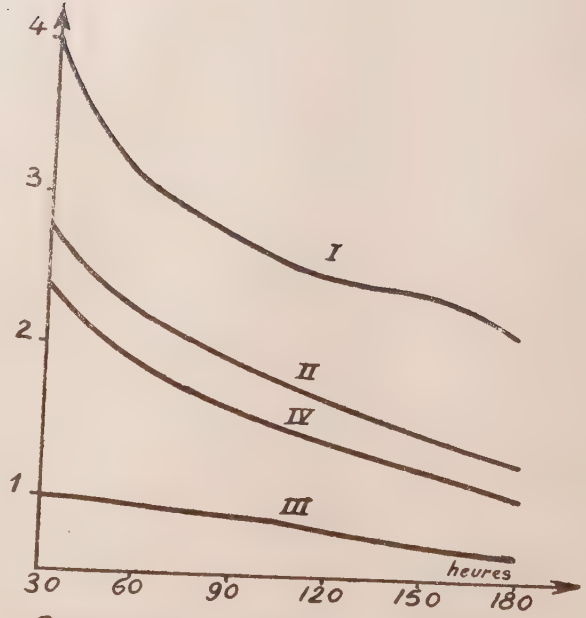
En 1925, par oxydation des constituants macroscopiques : vitrain, durain, fusain, aux températures de 100, 150 et 200°, Wheeler et Francis (2) attribuaient la formation des composés oxygénés à la décomposition de groupements externes des molécules des matières humiques. D'après ces auteurs, le caractère acide des matières humiques résiduelles est dû à la formation de groupements carboxyliques, groupements situés à la place de ceux qui sont éliminés sous forme de composés oxygénés.

Fuchs (6) a obtenu des sels à partir de ces groupements carboxyliques. Par l'obtention de dérivés acétylés et benzoylés, cet auteur a montré l'existence de groupements hydroxylés.

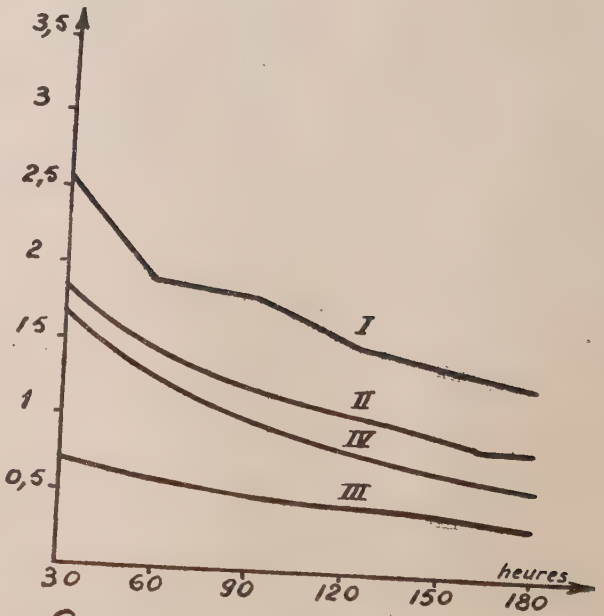
La détermination de l'oxygène carbonyle a permis à Karavaieff et Ivanof (16) de montrer la formation de composés carbonyles, instables dans une première phase de l'oxydation, tandis que l'oxyde de carbone, dégagé dans la deuxième phase, est attribué au groupement carbonyle détruit sous l'influence de la chaleur. Il a paru peu vraisemblable à ces auteurs que l'oxyde de carbone soit le résultat d'une réaction primaire d'oxydation.

Lefebvre et Faivre (3) en chauffant sous vide, à 350°, une houille de Bruay, oxydée à 250°, ont montré que les quantités de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et d'eau, ainsi libérés, correspondaient à 75 % de l'oxygène fixé. Par distillation sous vide d'une même houille, fraîche ou oxydée, ils concluent que l'oxygène tend à se porter sur des grou-

I. — Oxydation Houille Carmaux à 200°
II. — » » » 250°
III. — » » » 300°
IV. — » » Albi 250°

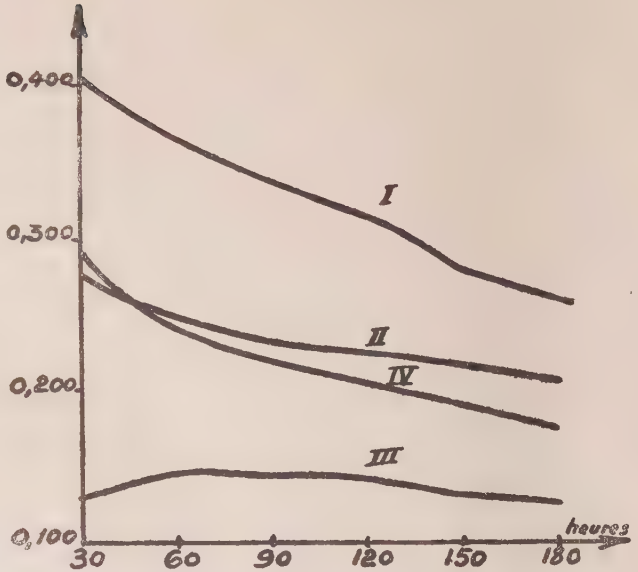


Graphique 5 - Rapport O^2/CO

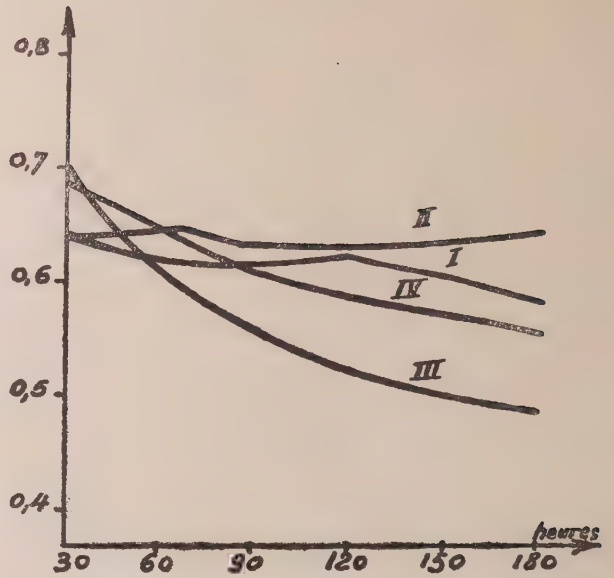


Graphique 6 - Rapport O^2/CO^2

I. — Oxydation Houille Carmaux à 200°
II. — » » » 250°
III. — » » » 300°
IV. — » » Albi 250°



Graphique 7 - Rapport O^2/H^2O



Graphique 8 - Rapport CO/CO^2

pements particulièrement fragiles, groupements qui donnent naissance aux premiers hydrocarbures.

Les résultats que nous avons acquis au cours de l'oxydation des houilles de Carmaux et d'Albi à différentes températures nous permettent de déterminer l'influence de la température sur le mécanisme de l'oxydation.

Nous envisagerons en premier lieu, la formation des divers composés : oxyde de carbone, anhydride carbonique et eau par rapport à la quantité d'oxygène qui reste fixé sur la houille, au cours de l'oxydation à une température déterminée. Nous étudierons en second lieu l'importance relative de ces rapports à des températures différentes. Nous établirons ensuite l'influence de la température sur la vitesse des deux réactions : formation du complexe houille-oxygène et décomposition de ce dernier.

A une température déterminée, la variation des différents rapports : O^2/CO, O^2/CO^2, O^2/H^2O indique l'évolution de la formation du complexe houille-oxygène et de la décomposition de ce dernier.

Pour chacune des températures à laquelle la houille de Carmaux a été oxydée, nous avons observé que les différents rapports tendaient vers un minimum. La diminution progressive de ces divers rapports nous permet de conclure que les groupements carboxyliques et les groupements hydroxylés sont formés au début de l'oxydation par les groupements facilement attaquables.

Au cours de l'oxydation à des températures différentes, nous avons observé que l'importance relative de ces mêmes rapports diminuait avec l'élévation de la température (voir graph. 5 à 8).

Nous avons déjà fait remarquer que la quantité d'oxygène fixé par gramme de houille à 250° était sensiblement la même que la quantité de CO^2 dégagé tandis qu'elle était supérieure à la température de 200° et inférieure à la température de 300°. Cela s'explique par le fait que l'accélération des deux réactions : formation du complexe et décomposition de ce dernier, sous l'influence de la température, n'a pas la même valeur. Nous observerons que le rapport CO/CO^2 sensiblement constant pour les températures d'oxydation de 200 et 250°, diminue rapidement au cours de l'oxydation à 300°. La régularité observée dans la variation du rapport O^2/CO^2 aux differentes températures nous permet d'envisager la décomposition plus facile du complexe houille-oxygène sous forme de CO^2 pour une température supérieure à 250° dans le cas de la houille de Carmaux.

La faible quantité d'oxygène fixé par rapport à la quantité de CO^2 dégagé par gramme de houille d'Albi, oxydée à 250°, et la diminution du rapport CO/CO^2, au cours de l'oxydation, nous permettent de conclure que la température de 250° est pour la houille d'Albi une température pour laquelle la vitesse de décomposition du complexe l'emporte sur la vitesse de formation.

TROISIÈME PARTIE

CONSTITUTION DE LA HOUILLE

Divers auteurs ont tenté d'établir une classification des constituants d'après leur solubilité dans différents solvants. En choisissant l'ordre des solvants, la dissolution fractionnée permet de séparer les matières bitumeuses, d'opérer une classification entre ces matières, et d'isoler les matières humiques.

La classification généralement admise est celle qui a été préconisée par Wheeler (17) et mise au point par Illingworth (18). Par dissolution de la houille au moyen de la pyridine et par le traitement successif de l'extrait pyridique par le chloroforme, l'éther de pétrole, l'éther éthylique et l'acétone, on obtient les composés suivants .

Composés α : insolubles dans la pyridine.

» β : solubles dans la pyridine, mais insolubles dans le chloroforme.

» γ : solubles à la fois dans la pyridine et le chloroforme.

Les composés α et β constituent les matières humiques. Il semble que leur séparation soit plutôt due à une dispersion colloïdale qu'à une simple dissolution, ce qui est mis en évidence par l'effet de la finesse du broyage préliminaire. Si la séparation des composés α et β laisse encore subsister des doutes très lourds, il n'en est pas de même du dosage des bitumes et de leur séparation. Ces composés sont fractionnés à leur tour en :

constituants $\gamma 1$: solubles dans l'éther de pétrole. Ils comprennent des hydrocarbures et des résines et constituent le bitume huileux « Œlbitumen » de Fischer ;

constituants $\gamma 2$: insolubles dans l'éther de pétrole mais solubles dans l'éther éthylique ordinaire. Ils comprennent des résines et leur produit de décomposition : résinols et résènes ;

constituants $\gamma 3$: insolubles dans l'éther de pétrole et dans l'éther éthylique. Ils sont subdivisés par dissolution dans l'acétone en composés $\gamma 3$ et $\gamma 4$.

Ces deux derniers constituants sont analogues à des résines.

Les constituants $\gamma 2$ et $\gamma 3$ forment le bitume sec « Festbitumen » de Fischer.

L'oxydabilité relative de ces divers constituants a fait l'objet d'une étude par Francis et Wheeler (4). Ces auteurs ont soumis pendant un mois chacune des fractions α, β, γ dans un courant rapide d'oxygène humide à la température de 100°. Tandis que la fraction γ accuse une diminution de poids remarquable due à la formation de produits gazeux d'oxydation, la fixation d'oxygène sur les fractions α et β est cause d'une augmentation de poids.

En ce qui concerne les fractions α et β, l'oxydabilité moins rapide et moins complète de la fraction α est expliquée par une plus grande réactivité des composés β. Cela justifierait la dispersion par la pyridine des agrégats colloïdaux de dimensions plus petites dans le cas des composés β, d'où leur réactivité plus grande.

Francis et Wheeler ont ensuite soumis à l'action de l'eau oxygénée les deux parties : soluble et insoluble dans l'éther de pétrole isolées à partir des composés γ. Il résulte de cette oxydation que l'oxydabilité des hydrocarbures est plus faible que celle des résines ou des produits analogues aux résines.

Nous avons repris l'étude de l'oxydabilité des composés α, c'est-à-dire des produits de dégradation des celluloses dont le conglomérat forme le charbon, isolés après séparation des constituants résineux au moyen de solvants. Cette oxydation a été faite dans les mêmes conditions que pour la houille naturelle. Les résidus d'extraction ont été soumis à l'action directe de l'oxygène, à une température de 250°, sous une pression de 150 mm. de mercure.

Dans ce but, nous avons dû effectuer l'extraction des houilles de Carmaux et d'Albi, au moyen de solvants tels que la nature et la structure des composés α soient le moins possible modifiées au cours de l'extraction.

Bien que la pyridine soit considérée comme un excellent agent d'extraction, certains auteurs ont fait remarquer qu'elle agit non seulement comme solvant, mais aussi comme réactif, soit qu'elle produise une dépolymérisation, comme l'ont signalé successivement Harger (19) et Illingworth (18), soit qu'elle intervienne mécaniquement pour diviser la masse colloïdale du charbon, ainsi qu'il semble résulter des travaux de Pearson (20).

Séparation des composés "α"

A) Extraction au moyen de la Pyridine

Afin de limiter l'altération causée par la pyridine, nous avons employé la méthode indiquée par Bône et Pearson (21) pour dissoudre les résines.

Ces auteurs ont utilisé comme dissolvant un mélange à parties égales de pyridine et d'alcool amylique. Ce mélange diminue fortement l'action destructive de la pyridine non diluée sans amoindrir d'une façon appréciable son pouvoir dissolvant des résines.

Mode opératoire. — A 100 grammes de charbon sec qui passe au tamis N° 30 et est retenu au tamis N° 50, on ajoute 300 cc^3 d'un mélange égal de pyridine et d'alcool amylique. Le mélange est porté à l'ébullition et pendant les 100 heures que dure l'extraction, on fait passer un courant de CO^2. A la fin de l'opération, on filtre sur Buchner et la solution est concentrée au $1/5^e$ de son volume par distillation. On termine la distillation au bain-marie sous un vide de 20 mm. La magma noir ainsi obtenu contient des traces de pyridine et d'alcool amylique. On reprend ce magna par l'éther éthylique à l'ébullition. Celui-ci entraîne la précipitation de corps non résineux insolubles. Le traitement par une solution normale de potasse alcoolique permet d'en dissoudre une partie.

La solution éthérée contenant les résines est lavée par H^2SO^4 dilué et par l'eau afin d'enlever les dernières traces de pyridine. Après l'avoir desséchée sur du sulfate de soude anhydre, on distille l'éther. Le résidu ainsi obtenu est soumis au vide pendant plusieurs heures pour éliminer les dernières traces d'alcool amylique. L'extrait obtenu est broyé et séché sous vide en présence de H^2SO^4. Il est ensuite traité par de l'éther de pétrole qui dissout un constituant cireux. Celui-ci est isolé par distillation de l'éther de pétrole.

Nous avons ainsi obtenu pour le charbon de Carmaux :

1° une substance non résineuse, analogue à la cire, soluble dans l'éther de pétrole.	640 mmgr.
2° une résine insoluble dans l'éther de pétrole.	110
3° des substances non résineuses du type « humique » insolubles dans l'éther ordinaire. Traitées par la potasse alcoolique, on obtient :	
Soluble dans la potasse.	95
Insoluble dans la potasse.	155
Extrait total.	1 gram.

Le résidu d'extraction du charbon par la pyridine et l'alcool amylique a été lavé par une solution d'acide chlorydrique et par l'eau Après avoir été séché, il a été passé au tamis N° 50 afin d'éliminer les grains dûs à la division de la masse du charbon provoquée par l'action de la pyridine.

Cette méthode nous a permis de dissoudre une partie relativement faible de composés γ à cause de la grosseur des grains de charbon traités par le solvant. Cependant, l'oxydation des résidus de l'extraction montrera l'influence de ces quelques composés ainsi extraits.

L'utilisation de la pyridine, même diluée avec d'autres solvants ayant été critiquée à cause de son action chimique possible, l'emploi de solvants neutres nous a semblé préférable.

B) Extraction au moyen du Benzène

L'action des hydrocarbures comme solvants de la houille, examinés dès 1908 (22) par Dennstedt et Bunz a fait l'objet de nombreux travaux. Mais si le pouvoir dissolvant est faible à la pression atmosphérique, l'extraction à une température élevée et sous pression, permet dans le cas du benzène de séparer complètement et dans un temps convenable les constituants du charbon.

L'extraction sous pression préconisée par Rau (23) en 1910 a eu de nombreuses applications par la suite. Ces travaux furent orientés vers plusieurs buts comme dans le cas des autres solvants.

Fischer et Gluud (24) étudiaient, en 1916, la nature et la quantité des produits extraits par le benzène sous un pression de 50 atmosphères ($t° = 280°$). Ces auteurs identifièrent les bitumes huileux « Œllbitumen » solubles dans l'éther de pétrole et les bitumes solides « Festbitumen » insolubles dans l'éther de pétrole. Ils reprirent avec Strauch (25) cette étude en 1924 et montrèrent que le rapport des hydrocarbures libres et des résines augmentait avec l'âge géologique des charbons.

Bone, Pearson et Quarendon (26) furent les premiers à appliquer le mécanisme de l'épuisement par le système Soxhlet. Davis Reynolds (27) étudia en 1929 les propriétés physiques et chimiques des bitumes ainsi isolés.

Cokram et Wheeler (28) (29) ont établi une comparaison entre les substances obtenues en traitant le charbon avec la pyridine et le chloroforme et celles qui sont extraites par le benzène sous pression. Ils identifièrent les « bitumes huileux » comme correspondant aux constituants $\gamma 1$ (hydrocarbures) et les « bitumes solides » comme correspondants aux fractions $\gamma 2$ et $\gamma 3$ (résines et corps semblables aux résines). D'après ces auteurs, l'extraction des bitumes huileux semble plus heureuse par cette méthode que par celle qui est effectuée au moyen de la pyridine et du chloroforme ; en effet, dans leurs expériences les extractions prolongées au Soxhlet par l'éther de pétrole provoque la dissolution de quelques résines.

L'influence de la température d'extraction fut signalée par ces mêmes auteurs. D'après eux, à la température de 288°, température à laquelle Fischer et Gluud firent les extractions par le benzène, une partie des résines était partiellement décomposée, tandis qu'avec cer-

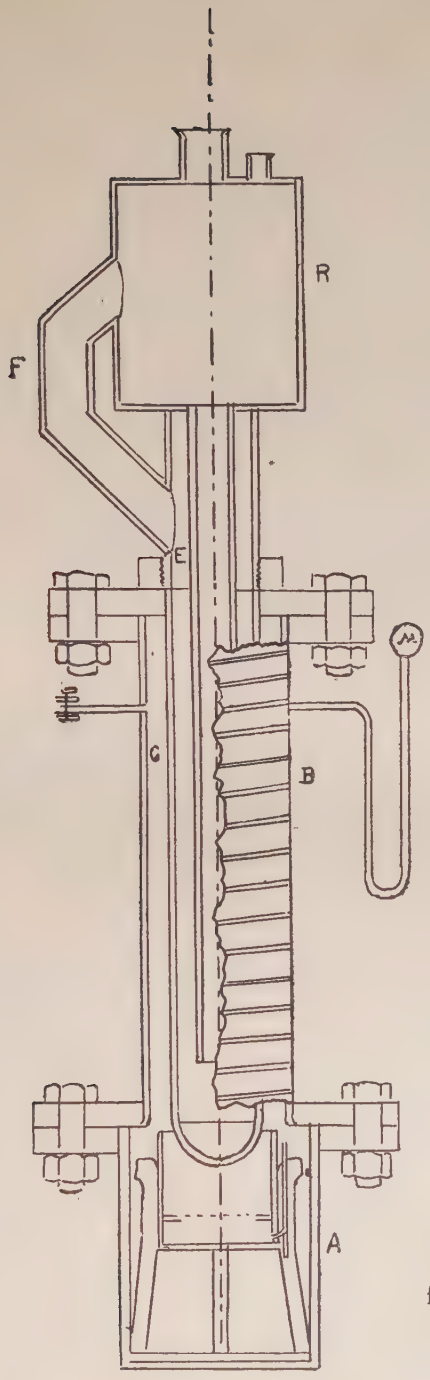


fig. 2

tains charbons, il pouvait y avoir production d'huiles phénoliques et d'huiles acides aux dépens des matières humiques.

L'appareil que nous avons réalisé nous a permis de joindre aux avantages d'épuisement que présente le principe du Soxhlet, la possibilité de travailler à une pression fixe qui correspond à une température constante.

Description de l'appareil. — L'appareil utilisé est en acier et comprend :

1° un récipient cylindrique (A) de diamètre et de profondeur égaux (150 mm.). Celui-ci contient le solvant et un panier en tôle (diamètre et profondeur, 75 mm) muni à sa base d'un tube à siphon. Le panier destiné à supporter le charbon est surélevé par trois pieds afin de le maintenir à une certaine distance du fond. On évite ainsi le contact du charbon et des matières dissoutes par le solvant ;

2° un manchon cylindrique (B) de diamètre 90 mm et de hauteur 350 mm., surmonte la chaudière. Il est muni d'un robinet à vidange et d'un manomètre. Un enroulement Ni-Cr permet de le maintenir à une température suffisante pour éviter la condensation des vapeurs du solvant sur sa paroi ;

3° un dispositif permettant de condenser les vapeurs du solvant à une température déterminée. Ce dispositif est constitué par une gaîne en acier (C) de diamètre 50 mm. et de longueur 360 mm., placée à l'intérieur du manchon. La température est maintenue constante au moyen d'un thermo-siphon alimenté par un réservoir (R) et les tubulures (E) et (F). La capacité totale du thermo-siphon est de 1.720 cc^3.

L'étanchéité de l'appareil est assurée au moyen de joints en plomb ou en klingerite.

Fonctionnement de l'appareil. — L'appareil est chauffé à sa base par un bec Méker. Les vapeurs du solvant montent dans le manchon (B), se condensent sur la gaîne du thermo-siphon (C) et s'écoulent sur le charbon.

La pression intérieure de l'appareil est maintenue constante en assurant à la paroi froide que constitue la gaîne, une température déterminée. Dans ce but, le thermo-siphon est rempli d'un liquide dont la température d'ébullition fixe la limite supérieure que peuvent atteindre les vapeurs du solvant. Un réfrigérant permet de condenser les vapeurs du liquide thermostatique.

Marche d'une expérience. — L'extraction du charbon par le benzène a été poursuivie jusqu'à épuisement complet à une température de 225° correspondant à une pression de 21 kgs. Afin de réaliser ces conditions expérimentales, le thermo-siphon est rempli de nitro-benzène (Pt d'éb. : 209°). Nous avons adopté cette température de 225°

car elle permet un épuisement assez complet et dans un temps convenable en évitant l'altération de la houille.

75 gr. de chabon tamisé, séché sous vide à 80-100° sont placés dans le panier. On emploi au cours de chaque expérience 750 cc^3 de benzène anhydre. Le solvant est renouvelé après 20 heures d'extraction. Dans ces conditions, l'extraction a été complète après 60 heures pour la houille de Carmaux et après 80 heures pour la houille d'Albi.

Les solutions de benzène obtenues à partir de ces charbons sont de couleur rouge brun foncé avec une fluorescence verte très prononcée. Elles sont distillées sous vide jusqu'à ce que l'on observe un commencement de séparation de l'extrait dissout. Le liquide résiduel très chaud est alors versé dans environ 5 fois son volume d'éther de pétrole, afin de réaliser la séparation des bitumes huileux et des bitumes solides.

Nous avons ainsi obtenu :

HOUILLE DE CARMAUX

Bitume huileux (soluble éther de pétrole).....	5,210 %
Bitume solide (insoluble éther de pétrole).....	2,370 %
Extrait total.	7,580 %

HOUILLE D'ALBI

Bitume huileux (soluble éther de pétrole).....	3,160 %
Bitume solide (insoluble éther de pétrole).....	4,610 %
Extrait total.	7,770 %

Afin d'éliminer le benzène retenu par les résidus d'extraction, nous avons soumis ceux-ci, sous un vide de 15 mm., à une température de 80-100°. Malgré ce traitement préliminaire, nous avons observé au début de l'oxydation des matières humiques, un faible dégagement de vapeurs de benzène.

L'échantillon de composés α est tamisé avant d'être soumis à l'oxydation afin d'éliminer les grains dissociés au cours de l'extraction.

QUATRIÈME PARTIE

Oxydation des résidus d'extraction de la houille obtenus au moyen de solvants organiques

L'influence de l'oxydation de la houille et le rôle que possède chacun des constituants α, β, et γ sur ses propriétés cokéfiantes nous a conduit à étudier le comportement des résidus d'extraction soumis à une oxydation identique à celle de la houille naturelle.

Les changements constatés dans les phénomènes d'oxydation des composés α, par rapport à ceux que nous avons constatés au cours de l'oxydation de la houille naturelle, nous permettront d'apprécier l'influence de chacun des constituants.

Godchot (11) a montré, par oxydation à l'étuve à 100° pendant un mois, que l'oxygène se fixe aussi bien sur la houille épuisée par la pyridine que sur la houille entière.

Par oxydation au moyen de l'acide nitrique normal, Juettner, Smith et Howard (7) établirent que la vitesse d'oxydation du résidu de l'épuisement du charbon par le benzène à une température de 260° est considérablement plus élevée que la vitesse d'oxydation de la houille naturelle.

Nous avons déjà vu par ailleurs que Wheeler et Francis (4) ont déterminé l'oxydabilité relative des différents constituants α, β et γ en soumettant ceux-ci à l'action directe de l'oxygène humide à 100°. Tandis que la fraction γ accusait une diminution de poids, la fixation d'oxygène sur les fractions α et β se traduisait par une augmentation de poids.

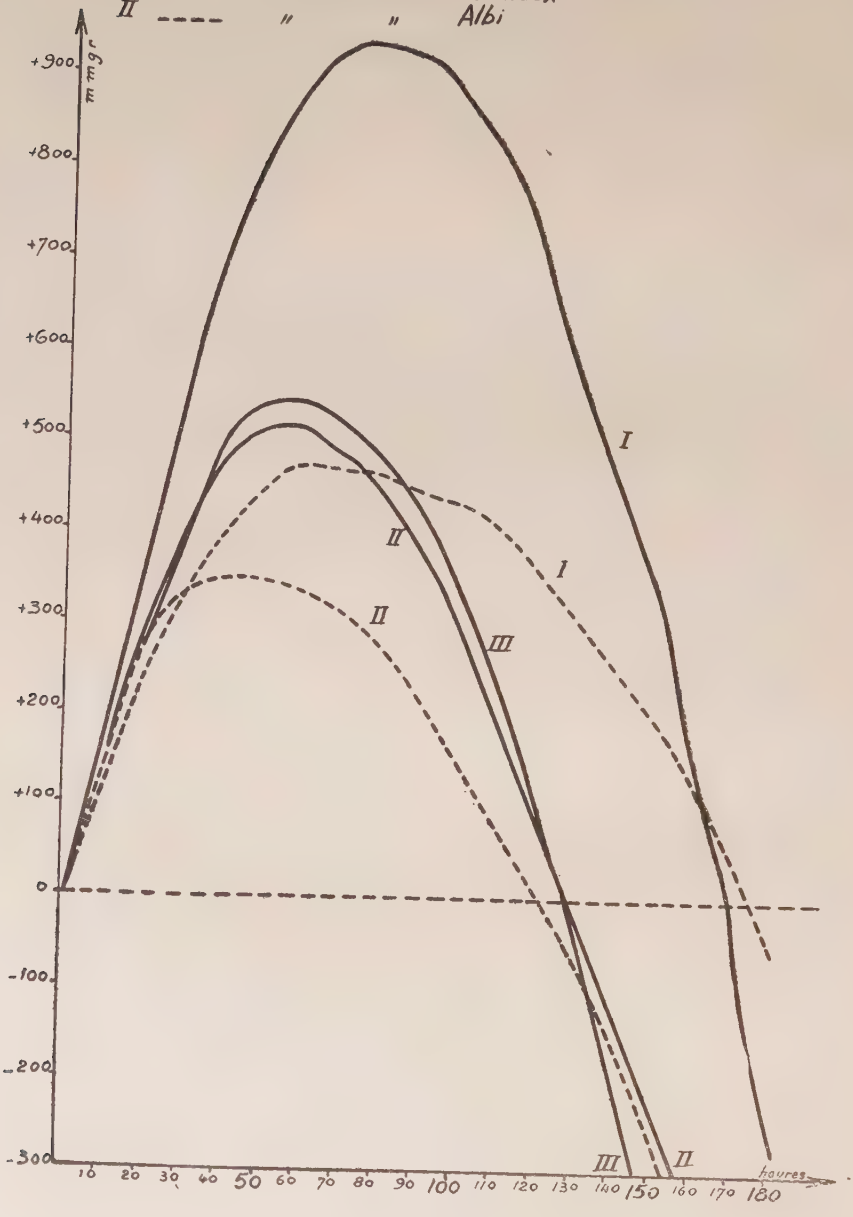
Dans cette étude, nous avons oxydé les résidus d'extraction des houilles de Carmaux et d'Albi dans les conditions de pression (150 mm), de température (250°) et de vitesse des gaz sur les résidus, identiques à celles que nous avons employées lors de l'oxydation de ces houilles naturelles.

Nous nous sommes proposés de déterminer l'importance de chacune des réactions dûes à l'oxydation : d'une part, formation du complexe matières humiques-oxygène, d'autre part, décomposition de ce com-

Graphique 9

Variation de poids

I —— Résidu d'extraction par C^6H^6 (Cx)
II —— " " " pyridine alcoolamylique (Cx)
III —— " " " C^6H^6 (Albi)
I ---- Charbon naturel Carmaux
II ---- " " Albi



plexe sous l'influence de la température que nous comparerons avec celles qui ont été constatées lors de l'oxydation de la houille naturelle.

Dans ce but nous examinerons successivement :

— Variation de poids du résidu d'extraction au cours de l'oxydation ;
— Quantité et composition des gaz résiduels ;
— Formation d'eau ;
— Détermination de la quantité d'oxygène fixé par les différents résidus d'extraction.

Variation du poids du résidu d'extraction

L'augmentation constatée au début de l'oxydation pour chacun des résidus a été plus importante que celle observée pour l'oxydation de la houille naturelle (graph. 9).

Les résidus d'extraction obtenus par traitement des houilles de Carmaux et d'Albi au moyen du benzène accusent également un maximum dans l'augmentation du poids : 3,75 % pour le résidu de Carmaux, après 80 heures (1,95 % pour la houille naturelle) et 2,,17 % pour le résidu d'Albi, après 60 heures (1,4 % pour la houille naturelle). La diminution de poids est ensuite aussi rapide que l'a été l'augmentation et les échantillons ont repris leur poids de 25 grammes après 170 heures d'oxydation pour le résidu de la houille de Carmaux et après 130 heures pour le résidu de la houille d'Albi. Après 180 heures, les résidus des houilles de Carmaux et d'Albi accusent respectivement une diminution de poids de 1 % et de 3,41 %.

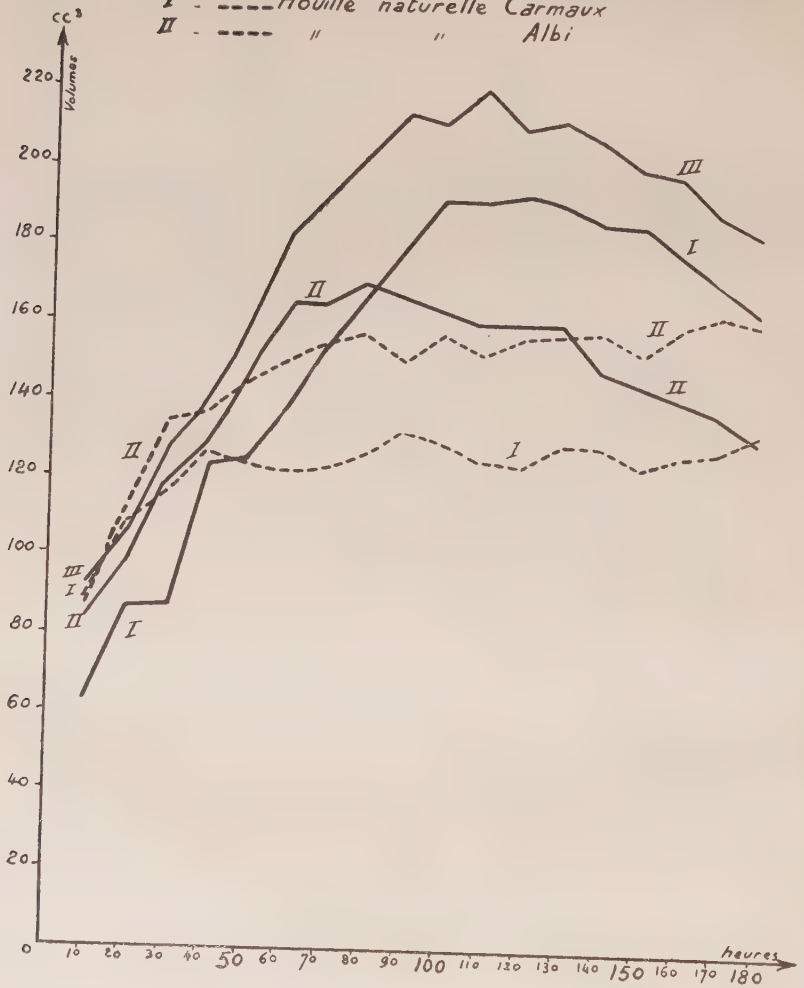
Dans le cas du résidu obtenu par l'extraction de la houille de Carmaux au moyen de la pyridine et de l'alcool amylique, nous avons constaté un maximum de 2 % après 50 heures d'oxydation. La diminution de poids a été ensuite plus lente que l'augmentation et en fin d'expérience la perte de poids constatée a été de 2,07 %.

Ces résultats comparés à ceux que nous avons obtenus lors de l'oxydation des houilles naturelles nous permettent de conclure que la présence des constituants γ ralentit les réactions de combinaison ainsi que les réactions de décomposition. En effet, l'extraction des composés γ par le traitement des charbons au moyen du benzène favorise l'augmentation de poids de l'échantillon des composés α au début de l'oxydation et provoque ensuite une diminution régulière. Cette assertion est encore confirmée par les résultats intermédiaires constatés lors de l'oxydation du résidu obtenu par traitement de la houille de Carmaux au moyen de la pyridine et de l'alcool amylique, extraction qui avait éliminé une partie seulement des constituants γ (1 % de la houille).

Graphique 10

Formation de CO^2

I - ——— Résidu extraction Cx (C^6H^6)
II - ——— " " " (pyridine. alcoolamylique)
III - ——— " " Albi (C^6H^6)
I - ---- Houille naturelle Carmaux
II - ---- " " Albi



Etude de la quantité des gaz résiduels et de leur composition

La quantité des gaz résiduels croît, comme dans le cas de l'oxydation de la houille naturelle, en fonction de la durée de l'oxydation. Cependant, nous avons constaté une différence quant à la proportion de leurs constituants.

Formation de CO^2. — La quantité de CO^2 formé par oxydation des différents résidus d'extraction croît régulièrement pendant les premières heures, passe par un maximum et décroît ensuite régulièrement. Les maxima sont respectivement de 194 cc. pour la houille de Carmaux, après 120 heures, et de 220 cc. pour la houille d'Albi, après 110 heures. Dans le cas de l'oxydation du résidu obtenu par traitement de la houille au moyen de la pyridine et de l'alcool amylique, le maximum de 170 cc. est atteint après 80 heures d'oxydation.

Excepté le cas de l'oxydation des composés α obtenus à partir de la houille de Carmaux au moyen du benzène, la quantité de CO^2 formé est sensiblement la même pendant les premières heures d'oxydation des différentes houilles et de leurs résidus d'extraction.

L'ensemble de ces résultats comparés à ceux que nous avions acquis lors de l'oxydation des houilles naturelles fait ressortir l'influence des constituants γ dans la décomposition des produits d'oxydation (graph. 10).

Formation de CO. — Le dégagement de CO, plus important au cours de l'oxydation des différents résidus d'extraction, décroît après avoir atteint un maximum.

Formation d'H^2O. — La régularité observée dans le dégagement de gaz carbonique et d'oxyde de carbone au cours de l'oxydation se retrouve dans la formation d'eau.

La quantité d'eau formée par oxydation des différents résidus d'extraction est plus importante au début de chaque expérience que la formation d'eau à partir des houilles naturelles.

La diminution constatée au cours de l'oxydation est plus régulière dans le cas des résidus d'extraction et, en fin d'expérience, la quantité d'eau formée est plus faible que dans le cas de l'oxydation des houilles naturelles.

Fixation d'oxygène. — L'absorption de l'oxygène est plus importante dans le cas de l'oxydation des constituants α que dans le cas de l'oxydation des différentes houilles naturelles. Non seulement nous avons observé une différence dans la quantité d'oxygène absorbée, mais l'évolution de cette réaction diffère dans les deux cas.

La diminution est plus lente au cours de l'oxydation des houilles

naturelles et, après 180 heures, l'absorption n'est pas encore terminée. Au contraire, après 170 heures d'oxydation pour les constituants α obtenus à partir de la houille de Carmaux et après 160 heures pour les matières humiques isolées à partir de la houille d'Albi, l'absorption d'oxygène est nulle.

L'oxydation, après ces laps de temps respectifs, se traduit seulement par la formation des composés oxygénés.

Les résultats expérimentaux obtenus sont consignés dans les tableaux suivants :

Oxydation du résidu d'extraction de la houille d'Albi au moyen du benzène sous pression (250°)

DURÉE de L'OXYDATION	O2 Fixé	CO2	CO	H2O	C	H
	cc3	cc3		mmgr.		
10 heures	217,7	92	76,8	580	88	64
20 »	205,1	107	81,6	576	99	64
30 »	200,9	128	91,8	560	116	62
40 »	205,9	138,9	92,4	544	123	60
50 »	160,2	160,2	91,8	513	135	57
60 »	145,6	183,1	97,8	505	150	56
70 »	133,7	191,5	101,6	488	157	54
80 »	127,4	201,9	110,4	460	167	51
90 »	116,2	214,2	118	440	177	48
100 »	93,8	211	117,4	397	175	44
110 »	83,3	220,5	104,3	372	174	41
120 »	49	210	102,7	345	167	38
130 »	37,1	211,8	97,2	332	165	32
140 »	35,7	208	96	291	163	32
150 »	19,6	200	93	285	155	31
160 »	11,2	198,4	89	273	154	30
170 »		188,8	86,2	236	147	26
180 »		184	84,6	240	143	26

Oxydation du résidu d'extraction de la houille de Carmaux par le benzène sous pression (250°)

DURÉE de L'OXYDATION	O2 Fixé	CO2	CO	H2O	C	H
	cc3	cc3		mmgr.		
10 heures	235,2	62,6	68,2	600	70	66
20 »	239,4	88,1	64	594	81	66
30 »	242,2	87,8	79,6	537	89	59
40 »	208,6	124	95	529	117	58
50 »	206,5	125,1	92,3	500	116	55
60 »	162,4	137,2	99,6	495	127	55
70 »	159,6	154,2	91	462	131	51
80 »	133,7	165,6	106,8	472	145	52
90 »	138,6	181	116,2	413	159	45
100 »	102,9	192	116	414	165	46
110 »	116,2	192	119,2	400	166	44
120 »	64,4	193,6	108,7	381	160	42
130 »	40,6	190,9	112,8	332	162	37
140 »	48,3	185	110,2	287	158	51
150 »	36,4	185.8	120	237	165	31
160 »	20,3	178	115	285	157	31
170 »	1,4	170,6	112,2	314	151	35
180 »		163	101,5	247	141	27

Oxydation du résidu d'extraction de la houille de Carmaux par la pyridine et l'alccol amylique. (250°)

DURÉE de L'OXYDATION	O2 Fixé	CO2	CO	H2O	C	H
	cc3	cc3		mmgr.		
10 heures	217,7	84,2	71,8	570	83	63
20 »	203,7	98,5	84	551	97	61
30 »	189,7	119,5	83,4	510	108	56
40 »	169,4	126,7	84,4	475	113	52
50 »	142,1	147	86.8	431	125	48
60 »	132,3	165	103,4	413	143	46
70 »	98	164,3	92,3	398	136	44
80 »	105	170	93,7	373	141	41
90 »	77,7	167,2	98,6	358	142	39
100 »	73,5	163	92,3	360	136	40
110 »	42,7	160,2	83,8	345	130	39
120 »	41,3	160	88,4	321	133	36
130 »	58,8	160,1	96,6	332	137	37
140 »	42,1	146,1	83,8	332	123	37
150 »	31,5	144	82,6	301	121	33
160 »	39,9	141,8	87,8	288	123	32
170 »	25,9	138	86,9	259	121	28
180 »	35,2	131,7	85	230	116	25

Détermination de la quantité d'Oxygène fixé et de la quantité de CO^2, CO et H^2O formée par gramme de Constituants "α"

L'étude comparative de l'oxydabilité des différents résidus d'extraction et des houilles naturelles nous a conduit à déterminer l'importance relative de chacune des réactions dues à l'oxydation. Pour cela, nous évaluerons dans chaque cas les quantités d'oxygène fixé, de CO^2, de CO, d'H^2O formés par gramme de « constituant α ». Ces résultats sont acquis en attribuant chacun des phénomènes, constatés au cours de l'oxydation, au poids de 25 grammes de l'échantillon oxydé, auquel on a défalqué le poids de carbone et d'hydrogène dégagé sous forme de CO, CO^2 et H^2O.

Ces divers résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

Oxydation du résidu d'extraction obtenu à partir de la houille de Carmaux au moyen du benzène sous pression

	O2	CO2	CO	H2O
	cc. par gramme			
Après 30 heures d'oxydation	29,2	9,7	8,6	87,8
— 60 — —	53,2	25,8	20,5	166,7
— 90 — —	71,6	47,4	33,9	238,2
— 120 — —	84	72,4	49	303,4
— 150 — —	89,6	97,6	64,4	351,3
— 180 — —	90,6	121,2	79,5	399,7

Oxydation du résidu d'extraction obtenu à partir de la houille de Carmaux au moyen de la pyridine et de l'alcool amylique

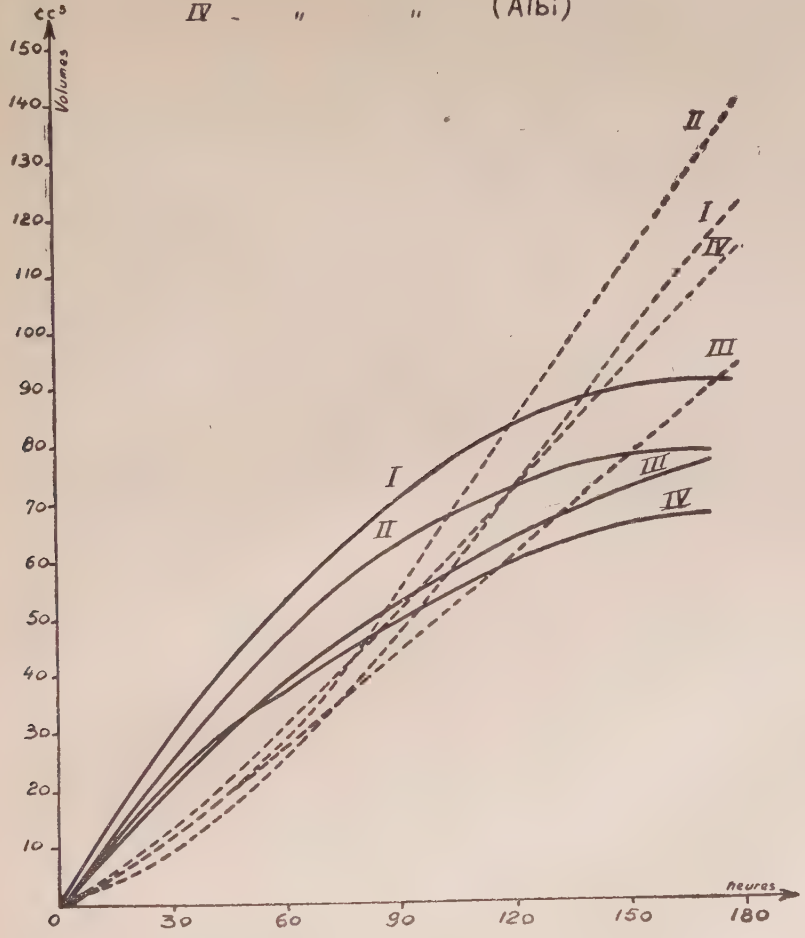
	O2	CO2	CO	H2O
	cc. par gramme			
Après 30 heures d'oxydation	24,9	12,3	9,8	82,8
— 60 — —	43,4	30	21,2	151,1
— 90 — —	59,6	51,9	33,3	210,9
— 120 — —	66,4	73,7	44,8	266,6
— 150 — —	72.4	94,2	56.5	320
— 180 — —	76,9	112,0	68,4	363,9

Graphique 11

—— Oxygène absorbé par gramme de:

..... CO^2 dégagé par gramme de:

I - Constituant α (Carmaux)
II - " α (Albi)
III - Houille naturelle (Carmaux)
IV - " " (Albi)



Oxydation du résidu d'extraction obtenu à partir de la houille d'Albi au moyen du benzène sous pression

	O2	CO2	CO	H2O
	cc. par gramme			
Après 30 heures d'oxydation	25,4	13,3	10,3	87,1
— 60 — —	46,8	29,2	22	168,4
— 90 — —	63	55,4	36,2	242,6
— 120 — —	73	83,6	50,6	304
— 150 — —	77,2	111,7	63,5	355
— 180 — —	77,7	138,2	75,6	398

Nous pouvons ainsi observer une différence très nette entre l'importance des diverses réactions dues à l'oxydation des houilles naturelles et celle de ces mêmes réactions constatées au cours de l'oxydation des matières humiques.

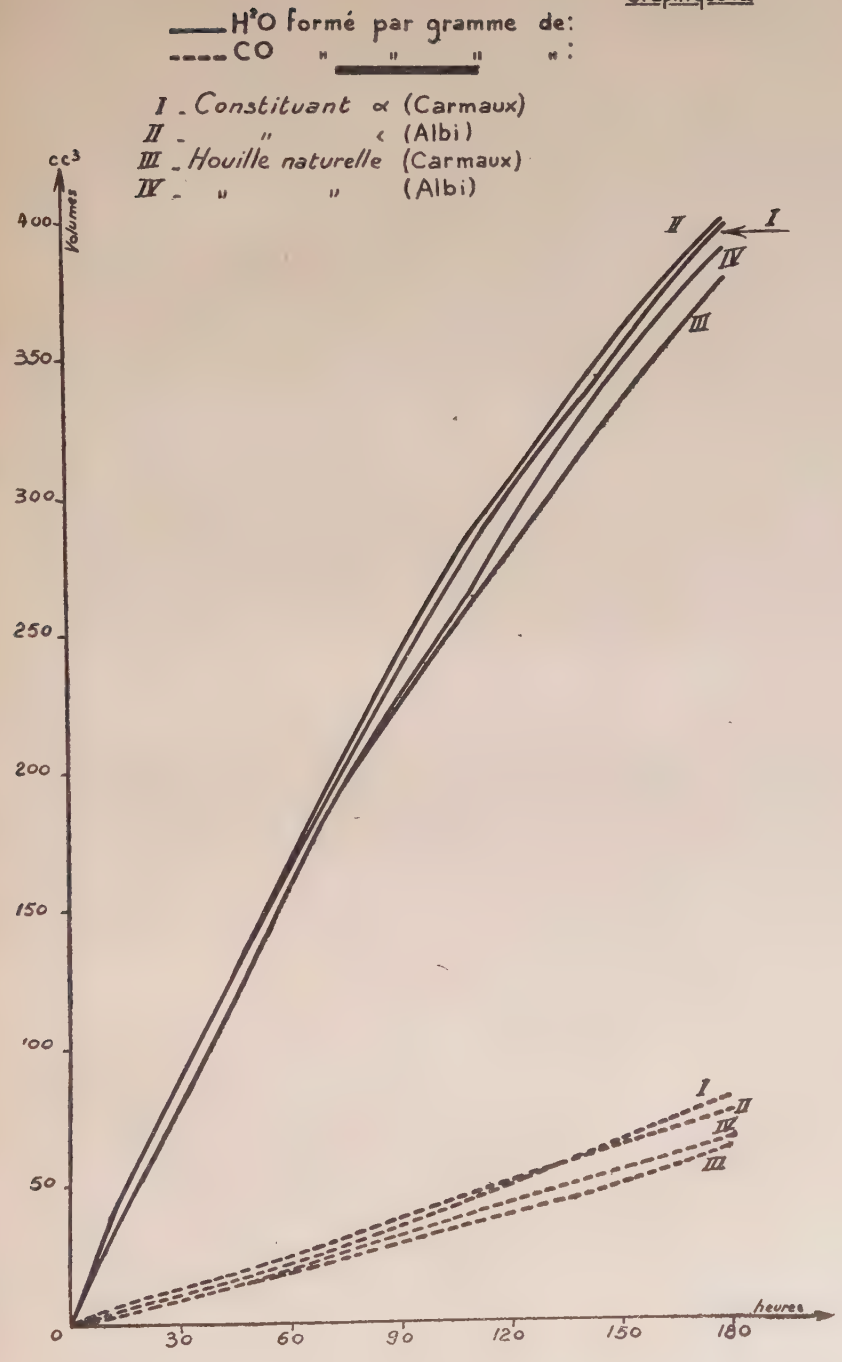
L'oxydation des composés α se traduit par une plus grande valeur d'oxygène fixé, de gaz carbonique et d'oxyde de carbone et d'eau dégagés bien que la variation observée ne soit pas la même pour chacun de ces phénomènes. Ces différences sont plus grandes pour la houille de Carmaux que pour celle d'Albi.

Fixation d'oxygène. — La courbe représentant la quantité d'oxygène fixé par les constituants α atteint un maximum. Nous avons déjà observé que l'absorption d'oxygène par les matières humiques est nulle en fin d'expérience (fig. 11).

Formation de CO^2 et de CO. — Les quantités de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, dégagés au cours de l'oxydation des composés α et des houilles naturelles, ne varie pas dans les mêmes proportions. En effet, le rapport CO/CO^2 est constant au cours du traitement du charbon naturel de Carmaux et diminue régulièrement pour la houille d'Albi. Le dégagement de CO et de CO^2 dû à l'oxydation des matières humiques est tel que le rapport CO/CO^2 diminue progressivement et les courbes représentant les valeurs de ce rapport admettent dans les deux cas pour asymptote une droite parallèle à l'axe des abscisses.

Formation d'eau. — Les différences constatées dans les quantités d'eau formée au cours de l'oxydation des divers charbons et de leurs matières humiques sont nettement plus faibles que celles que nous avons observées pour les autres phénomènes : fixation d'oxygène et dégagement de gaz carbonique et d'oxyde de carbone (fig. 12).

Graphique 12



Influence des Constituants γ sur le mécanisme d'oxydation de la houille

L'influence des constituants γ sur le mécanisme de l'oxydation des houilles naturelles nous est donnée par l'étude des différents rapports : O^2/CO, O^2/CO^2 et O^2/H^2O. Cette influence se traduit par les variations que nous avons pu constater soit dans les réactions de combinaison : formation du complexe oxygène-matières humiques, soit dans les réactions de décomposition de ce complexe.

Rapports O^2/CO et O^2/CO^2. — Les courbes représentant ces différents rapports ont la même allure pour l'oxydation des houilles naturelles et de leurs matières humiques. Leurs valeurs sont nettement supérieures et diminuent plus rapidement au cours de l'oxydation des composés α. Cette différence est plus nette dans le cas de la houille d'Albi.

L'extraction des composés γ favorise la formation du complexe oxygène-matières humiques et la décomposition de ce complexe au cours de l'oxydation. Mais les réactions de combinaison l'emportent sur les réactions de décomposition.

Rapports O^2/H^2O. — Les valeurs des rapports O^2/H^2O obtenus par oxydation des matières humiques provenant des houilles de Carmaux et d'Albi diminuent régulièrement au cours de chaque expérience. Par contre, l'oxydation de ces houilles naturelles se traduit par des valeurs respectives des rapports O^2/H^2O diminuant plus rapidement au cours des premières heures d'oxydation. Les valeurs de ces derniers rapports sont toujours inférieures à celles qui sont obtenues à partir des matières humiques (graph. 13 à 16).

Ces constatations nous permettent d'envisager des conclusions identiques à celles qui nous ont été fournies par l'étude des rapports O^2/CO et O^2/CO^2.

Les valeurs des différents rapports O^2/CO, O^2/CO^2 et O^2/H^2O résultant de l'oxydation des résidus d'extraction, obtenus par traitement de la houille de Carmaux au moyen de la pyridine et de l'alcool amylique, sont dans l'ensemble intermédiaires entre les valeurs obtenues par oxydation de la houille naturelle ou de ses matières humiques.

Ces différents résultats confirment l'influence des constituants γ dans l'oxydation des charbons.

L'ensemble des résultats relatifs à l'oxydabilité des matières humiques témoigne d'une réactivité plus grande de ces dernières par rapport à celle des houilles naturelles. Nous pouvons conclure que les constituants γ ralentissent toutes les réactions relatives à l'oxydation de la houille. L'extraction partielle (1 % du charbon) de ces constituants au

moyen de la pyridine et de l'alcool amylique suffit pour favoriser l'oxydabilité du résidu de l'extraction.

La régularité des diverses réactions observées au cours de l'oxydation des matières humiques : variation de poids, fixation d'oxygène, dégagement d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et d'eau nous a conduit à déterminer une relation entre la formation du complexe oxygène-matières humiques et la décomposition de ce dernier.

L'oxydation des composés α obtenus à partir de la houille de Carmaux obéit à la relation suivante : à une molécule d'oxygène fixée par les matières humiques correspond la formation de deux molécules d'eau.

Ainsi, pour un dégagement de 36 grammes d'eau, l'augmentation de poids de l'échantillon devrait être de 32 grammes. En réalité, cette augmentation est moindre : elle est diminuée par la perte de poids due au carbone et à l'hydrogène que subit l'échantillon par suite de la formation d'une certaine quantité de CO, CO^2 et H^2O au cours de l'oxydation.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Quantité d'oxygéne fixé	Calculé	Trouvé
Après 30 heures d'oxydation	31,5	29.1
— 0 — —	55,	53,2
— 90 — —	73,8	71,
— 120 — —	87,2	84
— 150 — —	92,8	89,
— 180 — —	99,7	90,

Pendant les 150 premières heures d'oxydation, cette relation semble être établie. Le faible écart entre les quantités d'oxygènecalculées et trouvées s'accroît brusquement durant les dernières heures. Nous avons déjà observé qu'à partir de ce moment-là la formation du complexe diminuait rapidement et était nulle en fin d'expérience.

Nous n'avons pu observer la même relation au cours de l'oxydation, à la température de 250°, des matières humiques isolées à partir du charbon d'Albi. L'ensemble des résultats obtenus soit au cours de l'oxydation de cette houille naturelle, soit au cours de l'oxydation de ses constituants α, est tel que la température de 250° parait être supérieure à la température optimum constatée pour la houille de Carmaux.

Oxydation à 250°

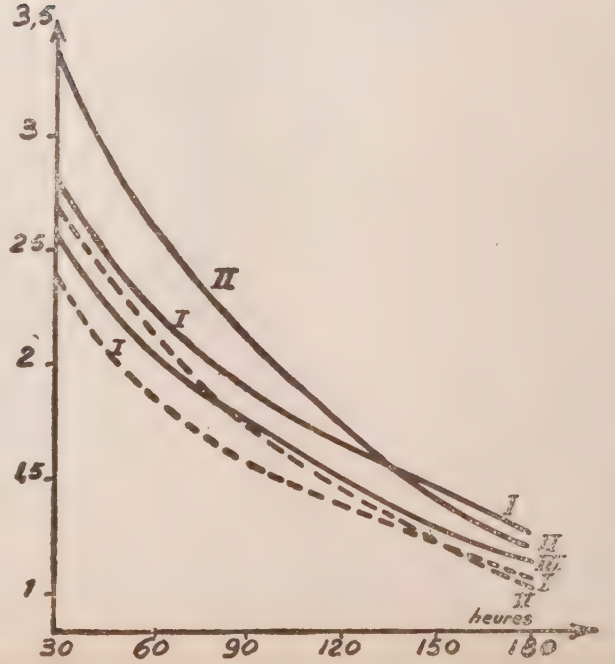
I ____ Houille de Carmaux naturelle

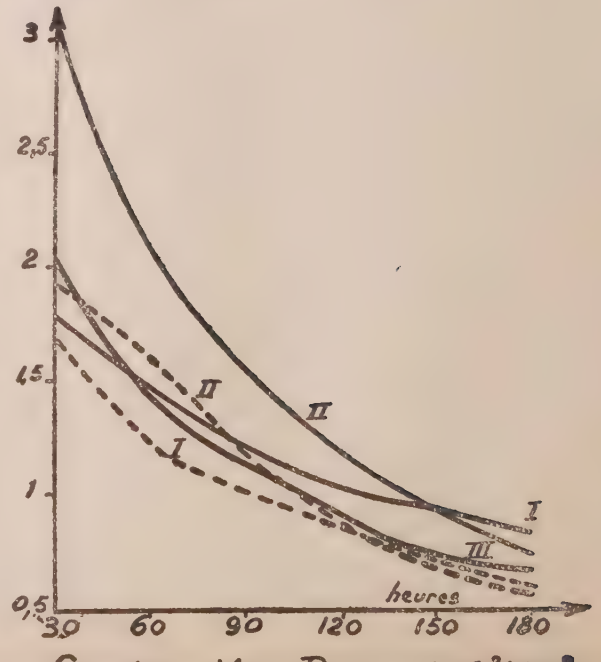
II ____ » » traitée par $C^6 H^6$

III ____ » » » » pyridine

I - - - - » d'Albi naturelle

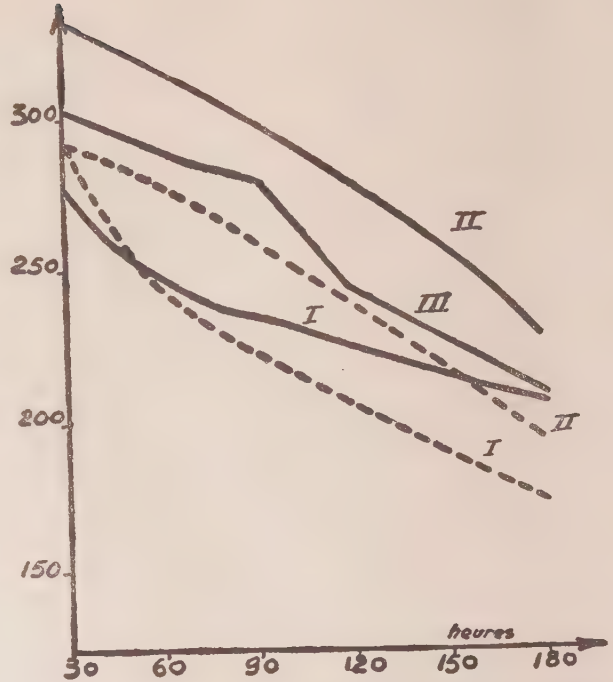
II - - - - » » traitée par $C^6 H^6$



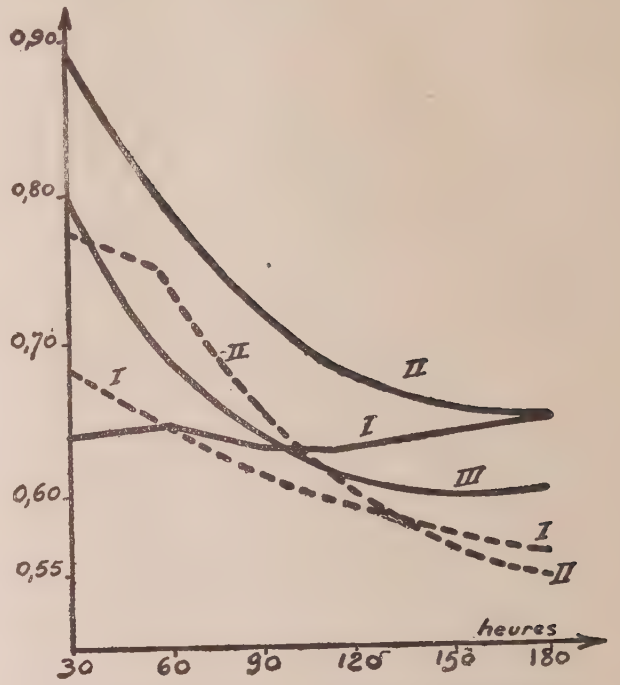


Graphique 14 - Rapport O^2/CO^2

I ____ Houille de Carmaux naturelle
II ____ » » traitée par $C^6 H^6$
III ____ » » » » pyridine
I - - - - » d'Albi naturelle
II - - - - » » traitée par $C^6 H^6$



Graphique15 - Rapport O^2/H^2O



Graphique16 - Rapport CO/CO^2

CONCLUSIONS

Au cours de l'étude de l'oxydation des houilles naturelles de Carmaux et d'Albi, nous avons déterminé l'influence de la température sur la vitesse des deux réactions : formation du complexe houille-oxygène et décomposition de ce dernier.

A une température d'oxydation inférieure ou égale à 250°, la formation du complexe l'emporte sur sa décomposition : la quantité d'oxygène fixé par la houille est d'autant plus importante que la température est plus élevée.

A la température de 300°, la quantité d'oxygène qui reste fixé sur la houille est plus faible qu'aux températures d'oxydation de 200 et 250°, et le rapport CO/CO^2 diminue rapidement, permettant d'envisager la décomposition plus facile du complexe sous forme de CO^2

Les résultats obtenus au cours de l'oxydation de la houille d'Albi, à la température de 250°, nous ont permis de conclure que cette température est telle que la vitesse de décomposition du complexe l'emporte sur la vitesse de formation.

En vue d'effectuer la séparation des matières humiques et des constituants γ au moyen du benzène sous pression, nous avons mis au point un extracteur utilisant le mécanisme de l'épuisement par le

système Soxhlet. L'extraction complète des bitumes, à une température déterminée, a été ainsi réalisée dans un temps convenable.

L'oxydation des matières humiques ainsi isolées nous a permis de déterminer l'influence des constituants γ dans l'oxydation des houilles.

La vitesse d'oxydation des différents résidus de l'épuisement du charbon par les solvants est pour une même température, nettement plus élevée que la vitesse d'oxydation des houilles naturelles.

La fixation d'oxygène dans la formation du complexe oxygène-matières humiques est non seulement plus importante que dans le cas des houilles naturelles, mais l'absorption est terminée plus rapidement ; la décomposition de ce complexe est également plus rapide que celle du complexe houille-oxygène.

A la température de 250°, le rapport CO/CO^2 est constant au cours du traitement du charbon naturel de Carmaux et diminue progressivement au cours de l'oxydation des matières humiques. Il semble donc qu'il y ait une décomposition plus facile du complexe oxygène-matières humiques sous forme de CO^2.

L'oxydation des matières humiques isolées à partir de la houille d'Albi est, comme celle des matières humiques isolées à partir de la houille de Carmaux, plus rapide que l'oxydation de la houille naturelle.

Cependant, pour une même température d'oxydation de 250°, la décomposition du complexe oxygène-matières humiques, obtenu à partir de la houille d'Albi, est plus rapide que celle du même complexe obtenu à partir de la houille de Carmaux. Cette différence, ainsi que celle que nous avons constatée au cours de l'oxydation à la même température de ces houilles naturelles semble due à la nature des matières humiques.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. Tideswell et Wheeler. — *J. Chem. Soc.*, 1920, **117**, 795.
2. Francis et Wheeler. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 112.
3. Lefebvre et Faivre. — *C.R.*, 1936, **203**, 881.
4. Wheeler et Francis. — *Fuel. Oct.*, 1932, 356.
5. Boudouard. — *C.R.*, 1909, **148**, 349.
6. Fuchs. — *Brenns. Chem.*, 1931, **12**, 65.
7. Juettner, Smith, Howard. — *J. Amer, Chem. Soc.*, 1935, **11**, 2322 ; *Chimie et Industrie*, 1936, **5**, 1061.
8. Wheeler et Francis. — *J. Chem. Soc.*, mars 1931, 586.
9. Bladen et Riley. — *J. Soc. Chem. Indust.*, juin 1935.
10. Cassan. — *Essais des Houilles destinées aux Industries de la Carbonisation*, 1940, page 42.
11. Godchot et Charpy. — *C.R.*, 1921, **173**, 807.
12. Dennstedt et Bunz. — *Z. Anegew. Chem.*, 1908, **25**, 1825.
13. Mahler. — *Ann. Mines*, 1913, **4**, 163.
14. Bunte et Bruckner. — *Z. Angew. Chem.*, février 1834 ; *Génie Civil*, juin 1834, 548.
15. Frey. — *Oel und Kohle*, juillet 1943, 603 ; *Génie Civil*, décembre 1943, 269.
16. Karavaieff et Ivanov. — *Chim. et Indust.*, 1930, **2**, 294.
17. Jones et Wheeler. — *J. Chem. Soc.*, 1913, **103**, 1704.
18. Illingworth. — *Recherches sur la Constitution de la Houille*, 1921.
19. Harger. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1914, **33**, 389.
20. Pearson. — *J. Soc. Chem. Ind*, 1923, **42**, 241
21. Bone, Pearson, Sinkinson, Stockings. — *Proceed. Roy. Soc.*, 1922, vol. 100, N° 707, 582.
22. Dennstedt et Bunz. — *Z. Angew. Chem.*, 1908, **21**, 1833.
23. Rau. — *Stahl und Eisen*, 1910, 1236.
24. Fischer, Gluud. — *Ges. Abh. Kennt, Kohle*, 1916, **1**, 54.
25. Fischer, Gluud, Strauch. — *Brenns. Chem.*, 1924, **5**, 299.
26. Bone, Pearson, Quarendon. — *Proceed. Roy, Soc.*, 1924, A 105, N° 734, 608.
27. Davis Reynolds. — *Ind. Eng. Chem.*, 1929, **21**, 1295.
28. Cokram et Wheeler. — *J. Chem. Soc.*, avril 1931, 854.
29. Cokram et Wheeler. — *J. Chem. Soc.*, avril 1927, 700.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

SPECTROSCOPIE ET COMBUSTION

VU ET APPROUVÉ :
Toulouse, le 24 Octobre 1946
Pour le Doyen de la Faculté des Sciences :
L'assesseur,
G. MIGNONAC.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Toulouse, le 26 octobre 1946
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
PAUL DOTTIN.

ALBI
IMPRIMERIE COOPÉRATIVE DU SUD-OUEST
58, rue Séré-de-Rivières, 58